MINISTERUL EDUCAȚIEI ŞI CERCETĂRII

Chimie

C1

Manual pentru clasa a XI-a

Georgeta Tănăsescu

Adalgiza Ciobanu

CORINT

MINISTERUL EDUCAȚIEI ŞI CERCETĂRII

Chimie

C1

Manual pentru clasa a XI-a

Georgeta Tănăsescu

Adalgiza Ciobanu

CORINT

Manualul a fost aprobat prin Ordinul ministrului Educației și Cercetării nr. 4446 din 19.06.2006 în urma evaluării calitative organizate de către Consiliul Național pentru Evaluarea și Difuzarea Manualelor și este realizat în conformitate cu programa analitică aprobată prin Ordin al ministrului Educației și Cercetării nr. 3252 din 13.02.2006.

Date despre autori

GEORGETA TĂNĂSESCU – prof. grad. didactic I, la Colegiul Național „Gheorghe Lazăr" București, autor și coautor a numeroase lucrări, printre care: *Manual de Chimie clasa a IX-a*, Editura Corint, *Manual de Chimie cls. a XI-a*, Editura Niculescu, *Rezolvarea problemelor de chimie din toate manualele alternative*, Editura Niculescu, *Teste de Chimie*, clasele VII și VIII, Editura Cartea de Buzunar.

ADALGIZA CIOBANU – profesor universitar doctor, Facultatea de Chimie, Universitatea București, autor și coautor a peste 50 de articole și lucrări științifice publicate în țară și străinătate, nouă tratate științifice și manuale, printre care: *Manual de Chimie*, clasa a XI-a, Editura Niculescu, *Chimie organică*, partea I și a II-a, Editura I.P.B., *Chimie organică pentru perfecționarea profesorilor*, Editura Universității București, *Chimie organică experimentală*, Editura Ars Docenti.

Referenți științifici:
- prof. univ. dr. **ION BACIU**, Facultatea de Chimie, Universitatea București
- prof. dr. **ELISABETA NICULESCU**, Liceul Teoretic „C.A. Rosetti"–București

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
TĂNĂSESCU, GEORGETA
Chimie: C1: manual pentru clasa a XI-a /
Georgeta Tănăsescu, Adalgiza Ciobanu. – București: Corint, 2008
ISBN 978-973-135-354-8
I. Ciobanu, Adalgiza
54(075.35)

Toate drepturile asupra acestei lucrări sunt rezervate Editurii CORINT, parte componentă a Grupului Editorial Corint.

Redactor: **Mihaela Zărnescu Enceanu**
Tehnoredactor: **Jora Grecea**
Coperta: **Valeria Moldovan**

Editura CORINT
Redacția și administrația:
Str. Mihai Eminescu nr. 54A,
Sector 1, București
Tel./fax: 021.319.47.97; 021.319.48.20

Difuzarea:
Calea Plevnei nr. 145, sector 6, București, cod poștal 060012
Tel.: 021.319.88.22; 021.319.88.33; 0748.808.083; 0758.225.443; Fax: 021.319.88.66; 021.310.15.30
E-mail: vanzari@edituracorint.ro
Magazin virtual: www.grupulcorint.ro

ISBN 978-973-135-354-8

Format: 8/54x84
Coli tipo: 8

1 CLASE DE COMPUȘI ORGANICI

Pe parcursul clasei a X-a, la studiul chimiei, ai aflat multe informații în legătură cu unele substanțe cu importanță practică deosebită.

Clasificarea substanțelor organice în funcție de scheletul atomilor de carbon:

- *compuși alifatici* — compuși cu catene aciclice liniare sau ramificate, ce conțin legături simple, duble, triple;
- *compuși ciclici* — compuși cu catene ciclice, cu legături simple sau multiple;
- *compuși aromatici* — compuși ce conțin unul sau mai multe inele aromatice;
- *compuși heterociclici* — compuși care includ în nucleul lor, pe lângă atomi de carbon, și alți atomi (N, O, S).

DE CE?

Chimia este permanent prezentă în existența noastră!

Chimia organică — componentă de bază a „chimiei vieții" reprezintă, alături de biochimie, axul central al studiului sistemelor vii cât și al existenței cotidiene. Aplicațiile practice ale chimiei organice și ale industriei chimice organice sunt indispensabile vieții moderne. Din multitudinea substanțelor organice fără de care viața noastră nu ar fi posibilă, se pot aminti: combustibili, cauciuc natural și sintetic, mase plastice, fire și fibre naturale și sintetice, medicamente și vitamine, săpunuri și detergenți, esențe și parfumuri, lacuri și vopsele, coloranți, insecticide și multe altele. În consecință, chimia organică este constant prezentă în viața noastră de zi cu zi (sănătate, îmbrăcăminte, locuință, energie și transport, alimentație ș.a.), fără a neglija că este fundamental implicată în existența noastră propriu-zisă, pentru că ea reglează toate funcțiile celulare ale organismelor vii (activitatea musculară și nervoasă, digestia, respirația, mirosul, gustul, activitatea cerebrală ș.a.).

Diversitatea și numărul foarte mare al compușilor organici a impus necesitatea clasificării acestora. Clasificarea substanțelor organice este determinată însăși de definiția chimiei organice.

Amintește-ți!

Chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților lor.

Compuși organici

- **Hidrocarburi R–H** — compuși ai carbonului cu hidrogenul
- **Funcțiuni organice R–Z** — derivați ai hidrocarburilor, compuși ce conțin un rest de hidrocarbură (R) și o grupă funcțională (Z)

Grupa funcțională este formată dintr-un atom sau un grup de atomi care substituie (real sau imaginar) atomi de hidrogen din hidrocarburi.

Moleculele care conțin grupe funcționale se numesc *funcțiuni organice*.

Funcțiuni organice

- simple — dacă în moleculă se află un singur tip de grupă funcțională (tab. 1.1);
- mixte — dacă molecula conține mai multe tipuri de grupe funcționale.

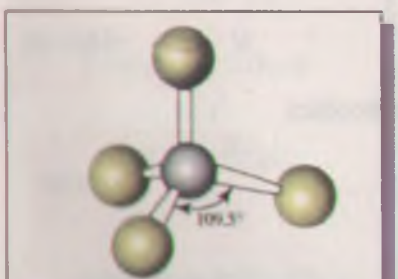
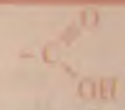
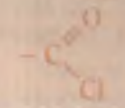
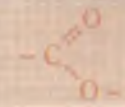
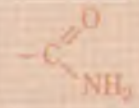
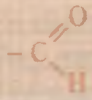
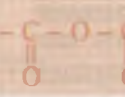


Fig. 1. Modelul structural al metanului – hidrocarbura cu structură cea mai simplă și cu importanță deosebită

Tabelul 1.1. Principalele funcțiuni organice simple

Clasa de compuși organici	Grupa funcțională	Prefix sau sufix pentru denumire	Clasa de compuși organici	Grupa funcțională	Prefix sau sufix pentru denumire
Compuși halogenați	– X (F, Cl, Br, I)	**halogeno** (prefix)	Acizi carboxilici		**Acid -oic** (sufix)
Compuși hidroxilici	– OH	**-ol** (sufix)	Cloruri acide		**Clorură de -oil** (sufix)
Nitroderivați	$-NO_2$	**nitro** (prefix)	Esteri		**-oat** (sufix)
Amine	$-NH_2$	**amină** (sufix) **amino** (prefix)	Amide		**-amidă** (sufix)
Aldehide		**-al** (sufix)	Nitrili	– C ≡ N	**-nitril** (sufix)
Cetone		**-onă** (sufix)	Anhidride acide		**Anhidridă -oică** (sufix)

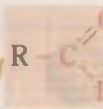
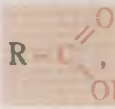
Dintre compușii organici cu grupe funcționale mixte, prezintă importanță deosebită pentru existența noastră aminoacizii, zaharidele, hidroxiacizii. Vei învăța despre astfel de compuși parcurgând paginile acestui manual.

În funcție de valența grupei funcționale, compușii organici se clasifică în:

Termenii unei clase de compuși organici cu aceeași funcțiune formează o serie omoloagă, iar compușii din aceeași serie se numesc *omologi.*

Omologii au în general proprietăți similare.

COMPUȘI CU GRUPE FUNCȚIONALE

- monovalente
  - compuși halogenați R – X, X = F, Cl, Br, I
  - compuși hidroxilici R – OH, alcooli; Ar – OH, fenoli
  - amine $R-NH_2$
- divalente – compuși carbonilici
  -  , aldehide
  - , cetone
- trivalente – compuși carboxilici  , acizi

COMPUȘI HALOGENAȚI

Generalități

Valența grupei funcționale reprezintă numărul de atomi de hidrogen pe care grupa funcțională îi substituie la același atom de carbon al unei hidrocarburi saturate.

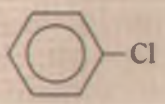
R – X, X = F, Cl, Br, I
R = rest de hidrocarbură

Compușii halogenați *sunt substanțe organice care conțin unul sau mai mulți atomi de halogen (drept grupă funcțională) legați de radicalul hidrocarbonat.*

Activitatea individuală 1

Analizează numele compușilor halogenați din tabelul 1.2 și formulează concluziile cu privire la denumirile acestora.

Tabelul 1.2. Formule plane și denumirile unor compuși halogenați

Formula plană	Denumirea	Formula plană	Denumirea
CH_3Cl	clorometan (clorură de metil)	$CH_3–CH_2–CH_2–Cl$	1-cloropropan (clorură de propil)
$CH_3–CH_2Br$	bromoetan (bromură de etil)	$CH_3–\underset{\displaystyle Cl}{\underset{\vert}{CH}}–CH_3$	2-cloropropan (clorură de izopropil)
	clorobenzen (clorură de fenil)	$CH_3–CHCl_2$	1,1-dicloroetan (clorură de etiliden)
$CH_2=CH–Cl$	cloroetenă (clorură de vinil)	$CH_2=CH–CH_2Cl$	3-cloropropenă (clorură de alil)

• Dacă molecula conține mai mulți atomi de halogen diferiți, aceștia se precizează în ordine alfabetică.

$CH_2(Br)–CH_2–CH(Cl)–CH_3$

1-bromo-3-clorobutan

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2Cl$

1-clorbutan
(clorură de butil)

$CH_3–CH(Cl)–CH_2–CH_3$

2-clorobutan
(clorură de *sec*-butil)

$CH_3–CH(CH_3)–CH_2Cl$

1-cloro-2-metilpropan
(clorură de *izo*butil)

$CH_3–C(Cl)(CH_3)–CH_3$

2-cloro-2-metilpropan
(clorură de *terț*-butil)

Fig. 2. Formulele și denumirile compușilor halogenați C_4H_9Cl

R Conform nomenclaturii IUPAC:
- numele compușilor halogenați se formează prin adăugarea numelui halogenului, ca prefix, la numele hidrocarburii;
- poziția și numărul atomilor de halogen se notează cu cele mai mici cifre posibile.

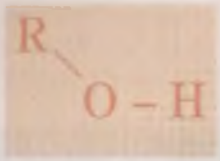
Clasificarea compușilor halogenați se poate face având în vedere mai multe criterii:
- numărul atomilor de halogen: mono- și polihalogenați;
- natura hidrocarburii de la care provin: saturați, nesaturați, aromatici;
- natura atomului de carbon de care este legat atomul de halogen: halogenuri primare, secundare și terțiare.

Activitatea individuală 2

1. Scrie formulele plane și denumirile compușilor halogenați cu formula moleculară $C_3H_6Cl_2$.
2. Identifică printre compușii de la figura 2 halogenurile primare, secundare, terțiare.

Alcooli
compuși hidroxilici la care grupa funcțională hidroxil (–OH) este legată de un carbon tetragonal
R – OH

Fenoli
compuși hidroxilici la care grupa funcțională hidroxil (–OH) este legată de un nucleu aromatic
Ar – OH
Ar – rest de hidrocarbură aromatică



Alcooli

Conform regulilor IUPAC, denumirea alcoolilor se formează adăugând la numele hidrocarburii de bază sufixul *-ol*; poziția (pozițiile) grupei –OH se indică prin cifrele cele mai mici posibile.

O denumire uzuală folosește cuvântul alcool urmat de numele radicalului hidrocarbonat și sufixul *-ic*.

Amintește-ți!

În clasa a X-a ai studiat unele noțiuni legate de alcooli (formule de structură și câteva proprietăți).

Activitatea individuală 3

1. Scrie formulele de structură ale metanolului (fig. 3), etanolului și 1,2,3-propantriolului.
2. Indică denumirile uzuale ale celor trei alcooli.
3. Denumește alcoolii ale căror formule structurale sunt:

a. $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$; b. $CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3$

c. $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - OH$ d. $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$

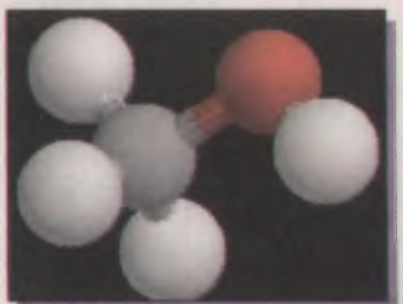


Fig. 3. Modelul structural al metanolului

R 1. $CH_3 - OH$; $CH_3 - CH_2 - OH$; $\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$

2. alcool metilic; alcool etilic; glicerol (glicerina).
3. a. 1-butanol (alcool butilic); b. 2-butanol (alcool *sec*-butilic); c. 2-metil-1-propanol (alcool *izo*butilic); d. 2-metil-2-propanol (alcool *terț*butilic).

* Fenoli (Hidroxiarene)

Definiție. Denumire. Clasificare

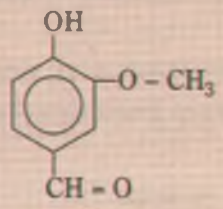
Fenolii sunt compuși hidroxilici la care grupa funcțională hidroxil (–OH) este legată de nucleul aromatic.

Denumirea de fenoli atribuită acestor compuși hidroxilici s-a păstrat prin tradiție; ca și radicalul fenil (– C_6H_5), *fen* provine din limba greacă (*ia phenain* = a lumina), cuvânt care amintește descoperirea benzenului în gazul de iluminat.

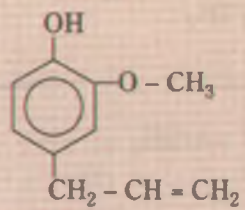
Știai că ...

... fenolul a fost descoperit în 1834, când a fost izolat din gudronul de cărbune? A fost numit la început *acid carbolic*. Începând cu 1841 se numește fenol.

... unii derivați ai fenolului îi utilizezi ca arome?



vanilina



eugenolul — constituentul principal al uleiului de cuișoare, prezent în scorțișoară.

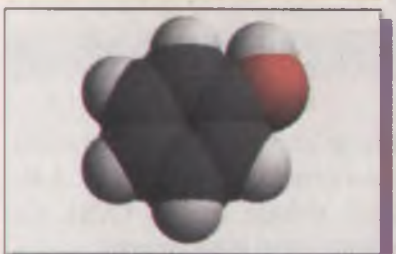


Fig. 4. Modelul structural al fenolului

Amintește-ți!

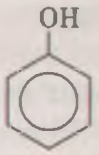
Conform teoriei lui Brönsted, acizii sunt specii chimice care în soluție apoasă cedează protoni.

Atenție!

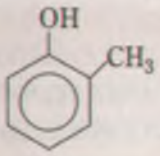
- Fenolul este un solid incolor, cu miros specific și pătrunzător. Este toxic, caustic și, în contact cu pielea, produce arsuri grave.
- La mânuirea sodiului, evită atingerea cu mâna sau contactul lui cu umezeala.

Denumirea hidroxiderivaților aromatici se formează prin:

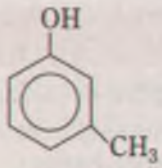
- adăugarea prefixului *hidroxi-* la numele hidrocarburii sau
- adăugarea sufixului *-ol* la rădăcina numelui hidrocarburii.



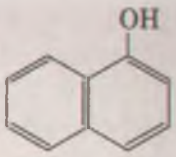
hidroxibenzen
fenol (fig. 4)



2-hidroxitoluen
o-crezol



3-hidroxitoluen
m-crezol

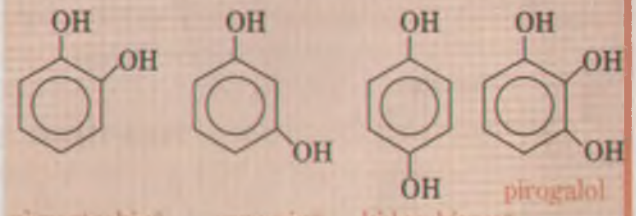


1-hidroxinaftalină
α-naftol

Ca și alcoolii, fenolii pot avea una sau mai multe grupe hidroxil:

FENOLI

- monohidroxilici (exemplele anterioare)
- polihidroxilici



pirocatechină — rezorcină — hidrochinonă — pirogalol

? Atribuie fenolilor polihidroxilici denumirea ce utilizează prefixul *hidroxi-*.

*Caracterul acid al fenolului

Aciditatea fenolilor poate fi demonstrată prin reacția fenolului cu sodiul și cu hidroxidul de sodiu.

Activitate experimentală

Reacția fenolului și a apei cu sodiul

- Pregătește două eprubete prevăzute cu dop prin care trece un tub de sticlă efilat.
- Introdu într-una dintre acestea câteva cristale de fenol și toarnă 2 mL etanol; în cealaltă eprubetă pune câțiva mL de apă distilată.
- Cu ajutorul unei pensete scoate două bucățele mici de sodiu din borcanul cu petrol și pune-le pe hârtia de filtru uscată.
- Introdu câte o bucățică de sodiu în fiecare eprubetă și astupă cu dopul prevăzut cu tub efilat. Ce observi? Aprinde gazul care se degajă.
- După terminarea reacției, adaugă câte două picături de fenolftaleină în fiecare eprubetă.

Observațiile pe care le-ai sesizat sunt asemănătoare cu cele din tabelul ce urmează (tab. 1.3)

Tabelul 1.3. Observații în legătură cu reacțiile dintre fenol și sodiu, respectiv apă și sodiu

Reactanți	Observații
Apă și sodiu	Bucățica de sodiu se mișcă rapid la suprafața apei, iar degajarea de H_2 este puternică; reacția este exotermă. La adăugarea fenolftaleinei apare o coloratie roșu carmin, specifică mediului bazic.
Fenol și sodiu	Sodiul se scufundă în soluția de fenol, reacția este mai energică, degajarea de H_2 este mai puternică decât în cazul anterior; reacția este exotermă. La adăugarea fenolftaleinei apare coloratia roșu carmin, specifică mediului bazic.

În cele două reacții, apa și fenolul se comportă ca acizi:

$$HOH + Na \longrightarrow \underset{\text{hidroxid de sodiu}}{Na^+OH^-} + 1/2H_2$$

$$C_6H_5OH + Na \longrightarrow \underset{\text{fenoxid (fenolat) de sodiu}}{C_6H_5 - O^-Na^+} + 1/2H_2$$

Aciditate:
$C_6H_5 - OH > HOH$

Bazicitate:
$C_6H_5 - O^- < HO^-$

După modul în care decurg reacțiile, se poate trage concluzia că fenolul este un acid mai tare decât apa.

Activitate experimentală

Reacția fenolului cu hidroxidul de sodiu

- Pregătește trei eprubete, numerotează-le și introdu: în eprubeta (1) 2 mL etanol, în (2) 2 mL apă și în (3) câteva cristale de fenol (tab. 1.4).
- În fiecare eprubetă toarnă aprox. 2–3 mL soluție NaOH (20%). Ce observi? Păstrează eprubeta (3) pentru următorul experiment.

Tabelul 1.4. Comportarea apei, etanolului și fenolului față de soluția de hidroxid de sodiu

Reactanți	Observații
Etanol + NaOH	Nu se observă nici o reacție.
Apă + NaOH	Nu se observă nici o reacție.
Fenol + NaOH	Fenolul este mult mai solubil în NaOH decât în apă.

Spre deosebire de alcooli, care reacționează numai cu sodiu, fenolul reacționează și cu hidroxidul de sodiu.

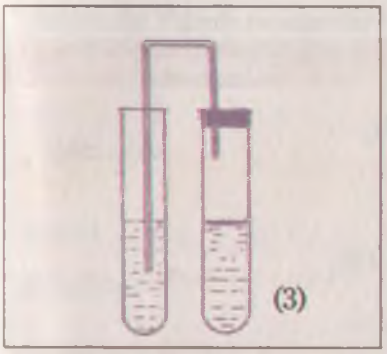
⇓

Fenolii au caracter acid mai pronunțat decât al alcoolilor.

$Ar - OH > R - OH$

În eprubetele (1) și (2) nu are loc nici o reacție, dar în eprubeta (3), fenolul reacționează cu NaOH:

$$C_6H_5 - OH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{fenoxid de sodiu}}{C_6H_5O^-Na^+} + H_2O$$



Aciditate
$H_2CO_3 > C_6H_5OH$

Activitate experimentală

Barbotarea dioxidului de carbon într-o soluție de NaOH

- Pregătește o eprubetă cu dop prevăzut cu un tub îndoit în formă de U.
- Introdu în eprubetă Na_2CO_3 solid și 2 mL soluție HCl.
- Astupă repede cu dopul prevăzut cu tub al cărui capăt se introduce în eprubeta (3) din experimentul anterior (fenol dizolvat în NaOH).

Ce observi? Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

Soluția se tulbură și se formează un strat uleios cu miros specific fenolului.

Ecuațiile reacțiilor care au loc sunt:

$Na_2CO_3\ (s) + 2HCl\ (aq) \rightarrow 2NaCl\ (aq) + CO_2\ (g) + H_2O\ (l)$

$C_6H_5O^-Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$

Reacția este posibilă deoarece acidul carbonic, H_2CO_3, este un acid mai tare decât fenolul.

În clasa a X-a, ai aflat că acetilena are caracter slab acid, ce se pune în evidență prin reacția acesteia cu metale sau cu alte substanțe cu caracter bazic.

$H - C \equiv C - H$

Caracterul acid al acetilenei este mai slab decât al alcoolilor.

$HC \equiv CH < R-OH < HOH$

Activitatea individuală 4

1. Indică reacțiile chimice posibile printre următoarele procese chimice; completează pentru acestea produșii de reacție.

a. $C_6H_5 - O^-Na^+ + CH_3OH \rightarrow$
b. $CH_3 - CH_2O^-Na^+ + HOH \rightarrow$
c. $C_6H_5 - O^-Na^+ + HCl \rightarrow$
d. $HC \equiv C^-Na^+ + C_6H_5OH \rightarrow$
e. $C_6H_5OH + CH_3 - CH_2O^-Na^+ \rightarrow$
f. $C_6H_5O^-Na^+ + HOH \rightarrow$

2. Aranjează următorii compuși în ordinea crescătoare a acidității: a. apă; b. fenol; c. metanol; d. acetilenă; e. acid acetic.

*AMINE

Definiție. Denumire. Clasificare

***Aminele** sunt considerate **derivați ai amoniacului**, NH_3, pentru care atomii de hidrogen sunt substituiți cu radicali organici.*

În funcție de numărul radicalilor organici legați de azot, se disting amine primare, secundare și terțiare.

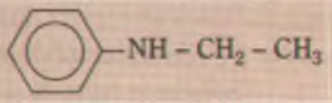
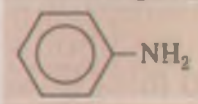
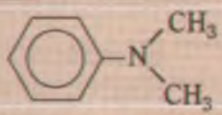
Aminele se clasifică în primare, secundare și terțiare, după gradul de substituție a atomilor de hidrogen din amoniac, în timp ce alcoolii sunt primari, secundari și tertiari, după natura atomului de carbon de care este legată grupa –OH.

$H-\ddot{N}(H)-H$	$R-\ddot{N}(H)-H$	$R-\ddot{N}(H)-R'$	$R-\ddot{N}(R')-R''$
amoniac	amină primară	amină secundară	amină terțiară

Activitatea individuală 5

1. Analizează denumirile aminelor din tabelul 1.5. Precizează concluziile ce se desprind în legătură cu denumirile acestora.
2. Clasifică aminele primare, secundare și terțiare din tabel și în funcție de natura radicalilor hidrocarbonați.

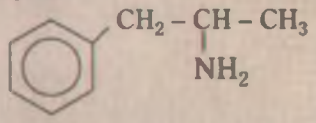
Tabelul 1.5. Denumirea aminelor

Formula plană	Denumirea aminei	Formula plană	Denumirea aminei
$CH_3 - CH_2 - NH_2$	etilamină (aminoetan)	$CH_3 - N(CH_3) - CH_2 - CH_3$	etildimetilamină
$CH_3 - CH(NH_2) - CH_3$	izopropilamină (2-aminopropan)		etilfenilamină (N-etilanilină)
	fenilamină (aminobenzen) anilină		dimetilfenilamină (N,N-dimetilanilină)
$CH_3 - NH - CH_2 - CH_3$	etilmetilamină	$CH_2(NH_2) - CH_2(NH_2)$	etilendiamină (1,2-diaminoetan)

Aminele primare provenite de la toluen se numesc *toluidine*.

Știai că ...

... *amfetamina* (1-fenil-2-aminopropan)

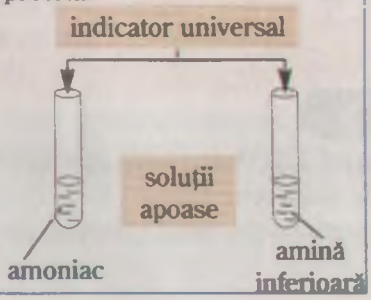


este o substanță stimulatoare a sistemului nervos central? Ea reduce oboseala și foamea prin creșterea nivelului glucozei în sânge.

... *putresceina* (tetrametilendiamina) este o amină care se formează la descompunerea proteinelor.

Amintește-ți!

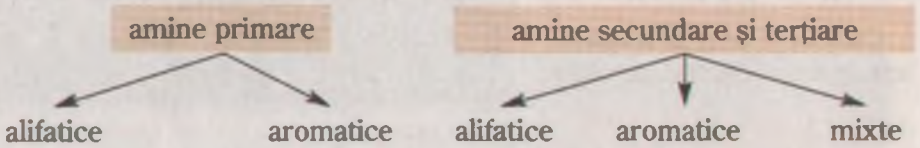
Conform teoriei lui Brönsted, bazele sunt specii chimice care în soluție apoasă acceptă protoni.



R 1. Aminele se denumesc curent, atașând sufixul -amină la numele radicalului sau radicalilor hidrocarbonați. Denumirea aminelor se formează adăugând prefixul amino- (pentru cele primare) respectiv alchil- sau dialchilamino- (pentru cele secundare și terțiare) la numele hidrocarburii.

O serie de amine, în special aromatice, au denumiri uzuale; de exemplu, fenilamina este numită frecvent *anilină*.

2. În funcție de natura radicalilor hidrocarbonați, aminele se pot clasifica în:

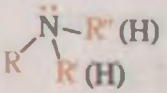


În funcție de numărul grupelor funcționale se disting monoamine și poliamine.

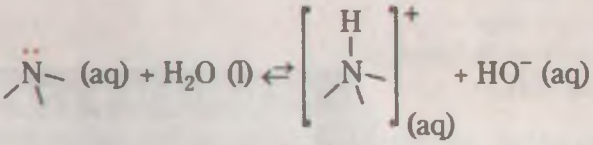
Activitatea individuală 6

Scrie formulele plane și denumirile celor 8 amine (primare, secundare, terțiare) cu formula moleculară $C_4H_{11}N$.

***Caracterul bazic al aminelor**



Principalele proprietăți ale aminelor se datorează prezenței dubletului de electroni neparticipanți de la azot. Având dublet de electroni neparticipanți, ca și amoniacul, aminele pot accepta protoni, deci au caracter bazic:



Dacă se testează cu ajutorul unui indicator universal soluții apoase de amoniac și amine alifatice, se observă caracterul slab bazic al acestora (pH = 10–12). Verifică experimental!

Tabelul 1.6. Valorile constantelor de bazicitate pentru amoniac și câteva amine

Denumire	$K_b \cdot 10^5$ (mol/l) 25°C
Amoniac	1,8
Metilamină	44
Dimetilamină	59
Trimetilamină	6,3
Etilamină	55
Dietilamină	130
Trietilamină	56
Benzilamină	2,2
Anilină	$4 \cdot 10^{-5}$

La aminele aromatice, perechea de electroni este mai puțin disponibilă, întrucât este implicată în delocalizarea ei pe nucleul aromatic.

Sărurile de alchilamoniu ale hidracizilor se numesc și halohidrați ai aminelor corespunzătoare.

Prin evaporarea soluțiilor apoase, se obțin săruri solide, cristaline, albe, cu proprietăți specifice compușilor ionici.

Bazicitatea aminelor este mai redusă comparativ cu cea a hidroxizilor, echilibrul reacției de ionizare este mult deplasat spre stânga. Măsura tăriei bazicității amoniacului și a aminelor se apreciază prin valoarea constantei de bazicitate, K_b.

Amintește-ți!

Cunoștințele legate de constanta de echilibru le ai din clasa a IX-a. De exemplu, K_b pentru metilamină se determină din echilibrul:

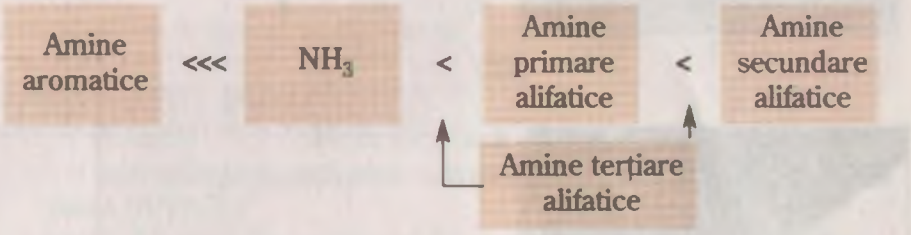
$$CH_3 - NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3 - \overset{+}{N}H_3 + HO^-; \quad K_b = \frac{[CH_3 - \overset{+}{N}H_3][HO^-]}{[CH_3 - NH_2]}$$

Activitatea individuala 7

1. Scrie formulele aminelor indicate în tabelul 1.6.
2. Analizează valorile constantelor de bazicitate și compară tăria aminelor în funcție de: *bazicitatea amoniacului, natura aminei* (alifatică, aromatică), *tipul aminei alifatice* (primară, secundară, terțiară).

R 2. *Aminele alifatice sunt baze mai tari decât amoniacul, cele aromatice sunt baze mai slabe decât amoniacul.*

Aminele alifatice secundare sunt mai bazice decât cele primare. Aminele terțiare sunt situate ca bazicitate uneori între amoniac și aminele primare, alteori între aminele primare și cele secundare, în funcție de structura lor.



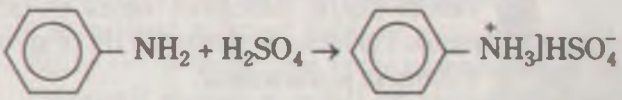
Fiind baze, aminele reacționează cu acizii (HCl, H_2SO_4), formând săruri de alchilamoniu. De exemplu:

$$R - NH_2 + HCl \rightarrow R - \overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

clorură de alchilamoniu
(clorohidratul aminei)

$$CH_3 - NH_2 + HCl \rightarrow CH_3 - \overset{+}{N}H_3]Cl^-$$

clorură de metilamoniu
(clorohidratul metilaminei)



sulfat acid de fenilamoniu
(sulfat de anilină)

Bazele tari deplasează bazele slabe din sărurile lor.

Folosind această reacție, se pot solubiliza aminele insolubile. Transformarea aminelor în sărurile lor solubile în apă servește la separarea aminelor din amestecuri cu substanțe neutre.

Aminele se regenerează din sărurile lor prin tratarea cu baze tari (NaOH, KOH):

$$CH_3 - CH_2 - \overset{+}{N}H_3]Cl^- + KOH \rightarrow CH_3 - CH_2 - NH_2 + KCl + H_2O$$

etilamină

Amintește-ți!

$$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot M}$$

$pH = -\lg[H^+]$; $pOH = -\lg[HO^-]$

$pH + pOH = 14$

Activitatea individuala 8

Calculează *p*H-ul unor soluții 0,01M ale aminelor: metilamină, dimetilamină și trimetilamină (folosește valorile din tabelul 1.6).

*COMPUȘI CARBONILICI

Definiție. Clasificare. Denumire

Compușii carbonilici sunt substanțe organice ce conțin în molecula lor una sau mai multe grupe carbonil (>C=O).

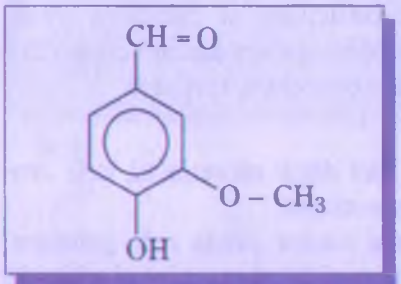
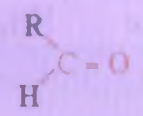


Fig. 5. Vanilina – substanța aromată care se extrage din fructele de vanilie, are funcțiunea aldehidă

Fig. 6. Mirosul plăcut al boboanelor de vanilie se datorează aldehidei prezente în structura acestora

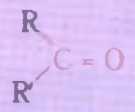
COMPUȘI CARBONILICI

ALDEHIDE



Grupa carbonil este legată de un atom de hidrogen și un radical organic

CETONE



Grupa carbonil este legată de doi radicali organici

Aldehidele și cetonele sunt prezente în existența noastră. Astfel, unele substanțe cu rol biologic *(hormonii sexuali)* sunt compuși carbonilici. O serie de compuși naturali cu arome specifice sunt aldehide sau cetone: *vanilia* (fig.6), *camforul, uleiul eteric de scorțișoară, carvona* (din chimen). Parfumurile naturale de origine animală au la bază cetone ciclice *(cibetona și muscona)*.

Compușii carbonilici pot conține una sau mai multe grupe carbonil, iar radicalii care sunt legați de acestea pot fi *alifatici* sau *aromatici*.

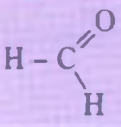
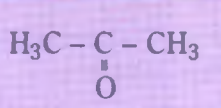
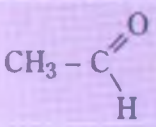
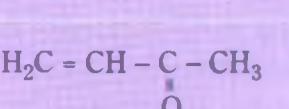
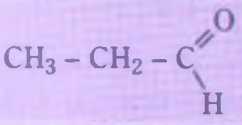
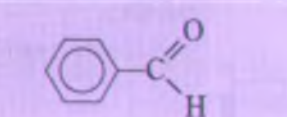
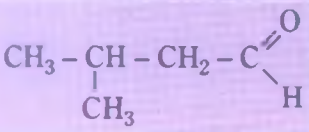
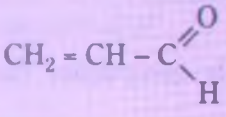
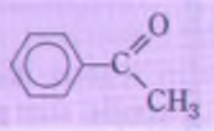
Știai că ...

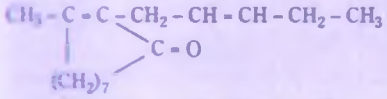
Denumirea de ALDEHIDĂ provine din Alcool și DEHIDrogenare, întrucât aldehidele se pot obține prin dehidrogenarea alcoolilor primari.

Activitatea individuală 9

1. Analizează numele compușilor carbonilici din tabelul 1.7; precizează concluziile care se desprind în legătură cu denumirea acestora.
2. Determină formula generală a seriei omoloage a compușilor carbonilici cu catenă saturată aciclică.

Tabelul 1.7. Formulele structurale și denumirile unor aldehide și cetone

Formula structurală	Denumirea compusului carbonilic IUPAC / uzuală	Formula structurală	Denumirea compusului carbonilic IUPAC / uzuală
	Metanal Aldehidă formică Formaldehidă		Propanonă Dimetil–cetonă Acetonă
	Etanal Aldehidă acetică Acetaldehidă		2–Butanonă Etil–metil–cetonă
	Propanal Aldehidă propionică Propionaldehidă		3–Buten–2–onă Metil-vinil-cetonă
	3–Metilbutanal Aldehidă 3–metilbutirică 3–Metilbutiraldehidă		Benzencarbaldehidă Benzaldehidă
	Propenal Aldehidă acrilică Acroleină		Fenil–metil–cetonă Acetofenonă



Jasmona – cetonă aromată din iasomie

Fig. 7. Florile de iasomie conțin funcțiunea cetonă

R 1. Numele aldehidelor se formează:

- prin adăugarea sufixului *al* la numele hidrocarburii corespunzătoare (IUPAC);
- uzual, folosind denumirile acizilor corespunzători:

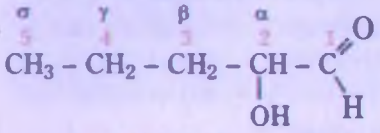
aldehidă + numele acidului
rădăcina numelui acidului + sufixul *aldehidă*

Cetonele se denumesc:

- prin adăugarea sufixului *onă* la numele hidrocarburii corespunzătoare (IUPAC);
- utilizând denumirile radicalilor legați la grupa carbonil, la care se adaugă sufixul *cetonă*; dacă au radicali alifatici – aromatici (sau numai aromatici) se numesc utilizând sufixul *fenonă* la rădăcina numelui acidului corespunzător (*fen* = denumirea veche a benzenului și sufixul *onă*).

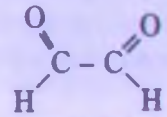
2. Compușii monocarbonilici cu catenă saturată aciclică formează o serie omoloagă cu formula generală $C_nH_{2n}O$, unde n reprezintă numărul atomilor de carbon.

Pentru a preciza poziția grupelor existente în structura unui compus carbonilic se utilizează cifre arabe sau litere grecești.

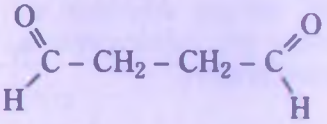


2 – Hidroxipentanal
α – Hidroxipentanal

Compușii carbonilici pot conține una sau mai multe grupe funcționale carbonil. În denumirea compușilor di– și policarbonilici se va preciza numărul și poziția (dacă este cazul) grupelor >C=O :



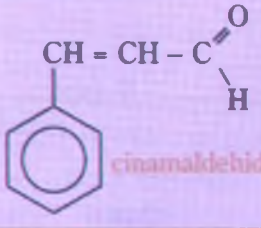
Etandial (Glioxal)



Butandial
(Aldehidă succinică)

Știai că ...

Substanța aromată din scorțișoară este o aldehidă cu formula:

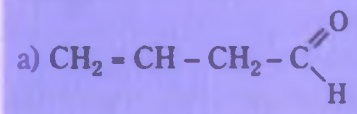


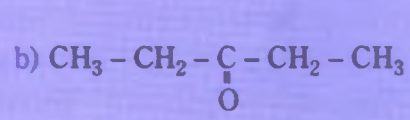
cinamaldehidă

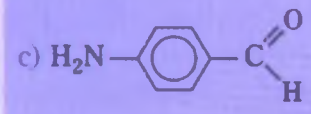
Determină denumirea științifică a cinamaldehidei

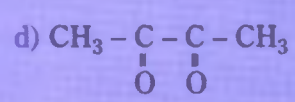
Activitatea individuală 10

1. Denumește compușii carbonilici care au următoarele formule structurale:

a) 

b) 

c) 

d) 

2. Scrie formulele structurale ale compușilor carbonilici care au denumirile:
a) Etil-vinilcetonă; b) 2–Metilpropenal; c) Difenil-cetonă (Benzofenonă).

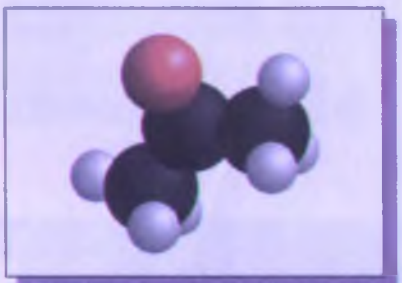


Fig. 8. Acetona – model structural

Proprietăți fizice ale compușilor carbonilici

Câteva dintre constantele (proprietățile) fizice ale compușilor carbonilici sunt prezentate în tabelul 1.8 ce urmează:

Tabelul 1.8. Câteva constante fizice ale unor compuși carbonilici

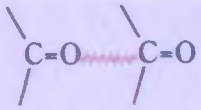
Numele compusului carbonilic	Formula structurală	Starea de agregare (0 °C)	Punctul de topire (°C)	Punctul de fierbere (°C)	Densitatea (g/cm³)
Metanal	H–CHO	gaz	–92	–19	0,81 (L)
Etanal	CH_3–CHO	lichid	–123	21	0,78
Propanal	CH_3–CH_2–CHO	lichid	–80	48	0,80
Propanonă	CH_3–CO–CH_3	lichid	–95	56	0,80
Butanonă	CH_3–CO–CH_2–CH_3	lichid	–87	80	0,80

Starea de agregare. Analizând tabelul 1.8, se observă că numai metanalul (formaldehida) este gaz (condiții normale). Următorii termeni ai compușilor carbonilici sunt lichizi, iar cei care au mai mult de 12 atomi de carbon sunt solizi.

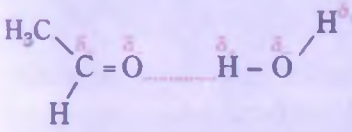
Tabelul 1.9. Valorile punctelor de fierbere ale unor alcooli

Numele alcoolului	Punctul de fierbere (°C)
Metanol	65
Etanol	78
2–Propanol	83

Compară valorile punctelor de fierbere ale alcoolilor cu cele ale compușilor carbonilici corespunzători. Justifică diferențele dintre acestea.



Între moleculele compușilor carbonilici se manifestă forțe de atracție dipol-dipol.



Mirosul. Compușii carbonilici au miros caracteristic și pătrunzător. Astfel, formaldehida are un miros înțepător, sufocant; acetaldehida are miros mai slab (de mere verzi), dar iritant. Aldehidele C_8–C_{18} au miros plăcut și se folosesc în parfumerie. Benzaldehida și, în general, aldehidele aromatice au miros de migdale amare. Acetona are miros specific iar celelalte cetone alifatice inferioare au miros aromat, plăcut.

Temperaturile de fierbere. Valorile punctelor de fierbere sunt mai scăzute decât ale alcoolilor cu același număr de atomi de carbon (tabelul 1.9); această scădere se explică prin lipsa legăturilor de hidrogen dintre molecule, întâlnite la alcooli.

Solubilitatea. Termenii inferiori (C_1–C_3) sunt total miscibili cu apa, deoarece atomul de oxigen din grupa >C=O permite moleculelor de aldehide și cetone să formeze legături de hidrogen cu moleculele de apă.

De asemenea, se pot dizolva într-o mare varietate de solvenți organici. De fapt, *acetona este un important solvent industrial.* Soluția apoasă de formaldehidă (40%) este cunoscută sub numele de *formol* și este utilizată pentru conservarea preparatelor anatomice. Cu cât se mărește numărul atomilor de carbon, grupa polară >C=O are un efect mai redus asupra proprietăților fizice ale compusului și, în consecință, solubilitatea scade.

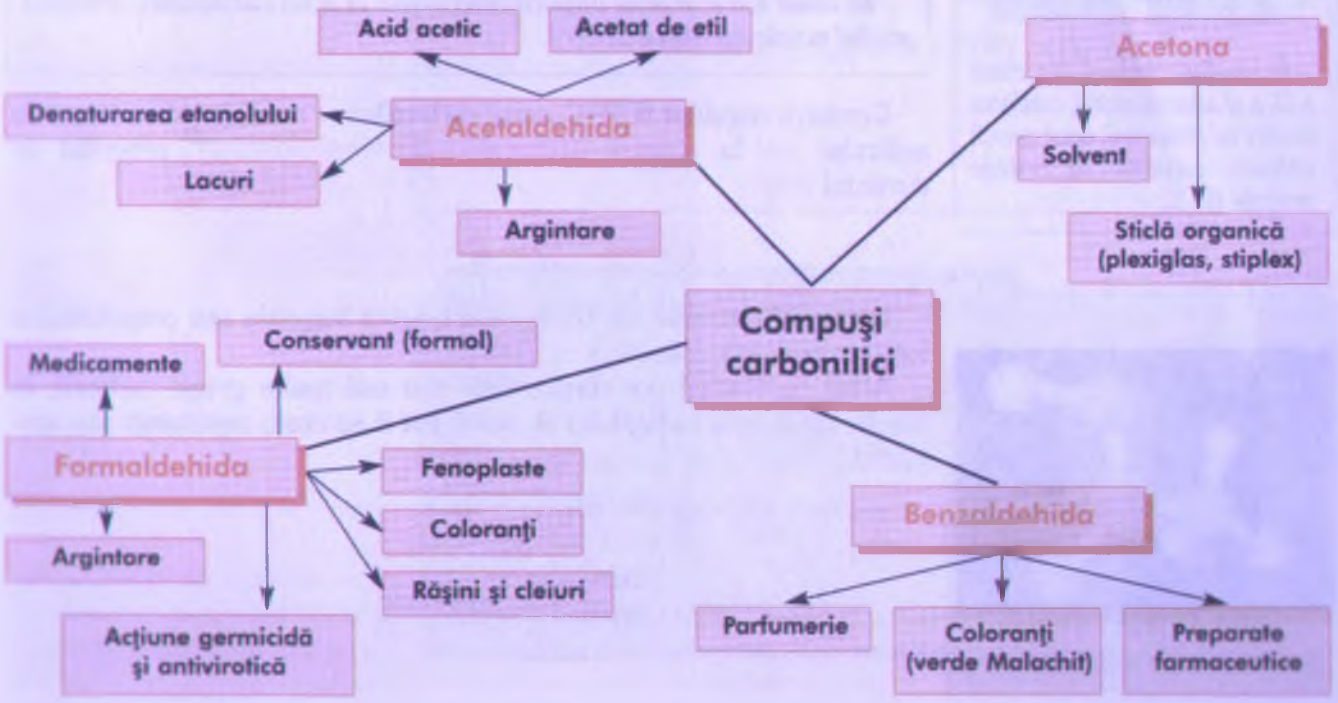
Știai că ...

... Acetona este iritantă prin inhalare; contactul repetat și prelungit al acetonei cu pielea poate determina iritarea acesteia și apariția unor eriteme.

... Acetona este prezentă în cantitate mică în sângele și urina umană. La bolnavii de diabet, concentrația acesteia este mai mare decât cea normală; diabeticii elimină acetona în timpul expirației prin plămâni. Din acest motiv, mirosul este cunoscut sub numele de „respirație acetonică".

Utilizările compușilor carbonilici

Aldehidele și cetonele sunt utilizate la scară largă atât în laborator, cât și în industrie, ca *intermediari pentru obținerea altor compuși organici* sau pentru sinteza unor produși, ca: *mase plastice, coloranți, rășini, medicamente* ș.a. Câteva din principalele utilizări ale unor compuși carbonilici sunt prezentate în schema ce urmează.



COMPUȘI CARBOXILICI (ACIZI CARBOXILICI)

Definiție. Nomenclatură. Clasificare

De câte ori bei suc de portocale sau lapte, mănânci o ceapă sau folosești oțetul pentru a prepara o salată, intri în contact cu un acid carboxilic.

Știai că ...

... Singurul acid organic cunoscut în antichitate a fost acidul acetic (oțetul).

.... În a doua jumătate a secolului al XVIII-lea, Scheele a izolat acizi organici din compuși naturali (acid oxalic din măcriș, acid citric din lămâi, acid lactic din lapte acru ș.a.).

.... La începutul secolului al XIX-lea, Chevreuil a izolat acizii butiric, stearic și oleic din grăsimi.

Amintește-ți!

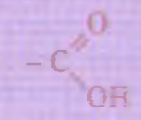
Ai învățat în clasa a X-a:

Compușii carboxilici sunt substanțe organice care conțin în molecula lor una sau mai multe grupe funcționale carboxil (–COOH).

Formula generală a compușilor monocarboxilici:

R – COOH

Formula structurală a grupei carboxil:



Numele de acizi carboxilici, frecvent utilizat pentru această clasă de compuși organici, se datorează faptului că în soluție apoasă ionizează prin cedarea protonului (H^+) de la grupa carboxil.

$$\underset{\text{acid carboxilic}}{R-COOH} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{anion carboxilat}}{R-COO^-} + \underset{\text{cation hidroniu}}{H_3O^+}$$

Amintește-ți!

În studiul chimiei din clasa a IX-a ai aflat că acizii, conform teoriei lui Brönsted, sunt specii chimice capabile să cedeze protoni (H^+).

Amintește-ți!

În clasa a X-a ai aflat noțiuni referitoare la acizi carboxilici, studiind acidul acetic (acidul etanoic).

Conform regulilor IUPAC, acizii carboxilici se numesc prin adăugarea sufixului *-oic* la numele hidrocarburii corespunzătoare, precedat de cuvântul acid.

Acid + numele hidrocarburii + *-oic*

Denumirile uzuale, ce corespund originii vegetale sau proprietăților lor sunt mult mai folosite.

Acizii carboxilici pot conține una sau mai multe grupe carboxil; în funcție de natura radicalului R, acizii pot fi saturați, nesaturați sau aromatici.

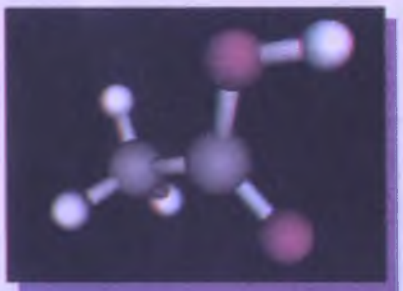


Fig. 9 Modelul structural al acidului acetic.

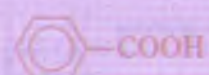
HOOC – COOH	$CH_2 = CH - COOH$	
acid etandioic (acid oxalic)	acid propenoic (acid acrilic)	acid benzoic

Fig. 10. Soluțiile 6% de acid acetic se folosesc drept condiment – oțet.

Activitatea individuală 11

1. Completează spațiile libere (denumirea științifică) din tabelul 1.10:

Tabelul 1.10. Formulele structurale și denumirile unor acizi

Formula structurală	Denumirea științifică	Denumirea uzuală
HCOOH		acid formic
$CH_3 - COOH$	acid etanoic	acid acetic
$CH_3 - CH_2 - COOH$		acid propionic
$CH_3 - (CH_2)_2 - COOH$	acid butanoic	acid butiric

2. Scrie formula izomerului de catenă al acidului butiric.
3. Știind că pentru formula moleculară $C_5H_{10}O_2$ corespund 4 acizi carboxilici, reprezintă formulele structurale ale acestora și precizează denumirile corespunzătoare.

Amintește-ți!

- *Acizii slabi sunt acizii care ionizează parțial în soluții apoase.*

Acidul carbonic este un acid mai slab decât acizii carboxilici.

Acizii carboxilici participă la reacții chimice asemănătoare acizilor minerali. În clasa a X-a ai studiat proprietățile chimice ale acidului acetic.

Acizii carboxilici ionizează în soluții apoase, modifică culoarea indicatorilor, reacționează cu metale, oxizi metalici, baze ș.a.

În general, acizii carboxilici sunt acizi slabi, în consecință echilibrul reacției de ionizare a acizilor carboxilici este deplasat spre stânga. Tăria acizilor carboxilici (și în general a acizilor slabi) se măsoară prin constanta de aciditate, K_a.

$$R - COOH + H_2O \rightleftarrows R - COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[R - COO^-]\,[H_3O^+]}{[R - COOH]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot M}$$

sau

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot M}$$

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

Activitatea individuală 12

1. Scrie ecuațiile reacțiilor acidului acetic cu: a. Zn; b. CaO; c. KOH; d. $NaHCO_3$.
2. a. Scrie procesul de ionizare în soluție apoasă a acidului acetic și expresia constantei de aciditate.

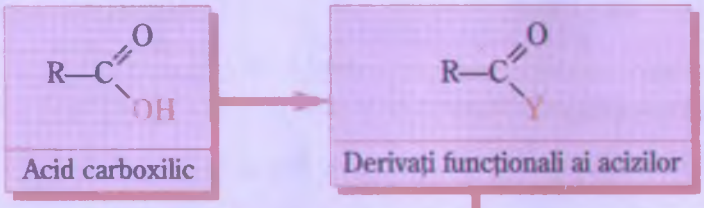
b. Calculează concentrația molară a ionului acetat, $[CH_3COO^-]$ și a acidului neionizat la echilibru, într-o soluție de concentrație 0,05M ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$).

c. Determină prin calcul *p*H-ul soluției de acid acetic 0,05M.

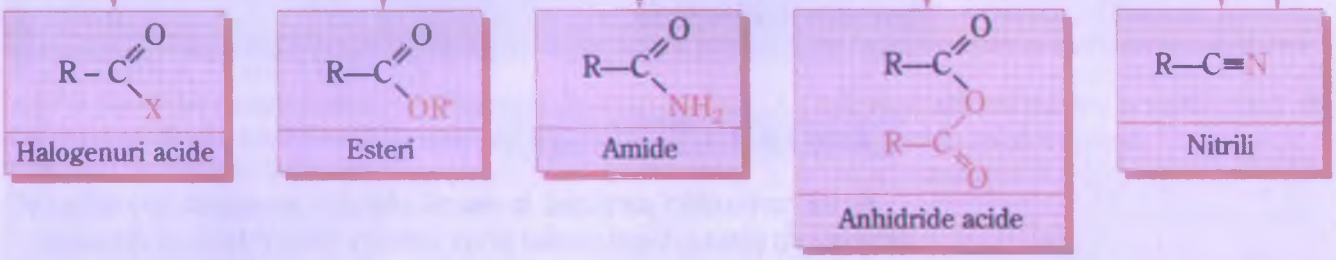
Derivații funcționali ai unei substanțe organice, sau ai unei clase, sunt compuși care generează prin hidroliză substanța inițială, respectiv termeni corespunzători ai clasei de compuși.

*DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR

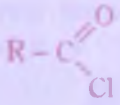
În general, prin reacțiile acizilor carboxilici cu anumite substanțe (organice sau anorganice) se formează derivați funcționali ai acizilor carboxiilici.



Nitrilii sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici pentru care se substituie (formal) atât grupa –OH cât și oxigenul grupei carboxil cu atomul de azot.

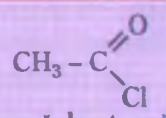
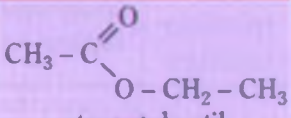
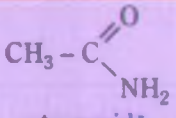
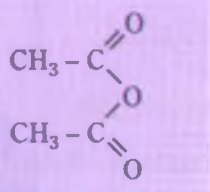
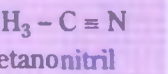
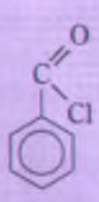
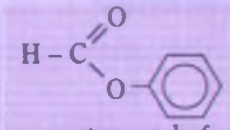
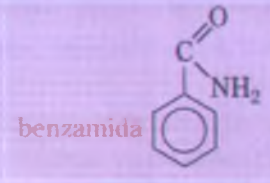
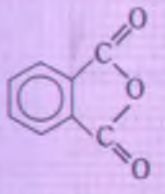
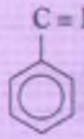
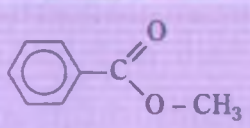
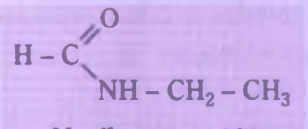


Dintre halogenurile acide, cele mai des întâlnite sunt clorurile acide:

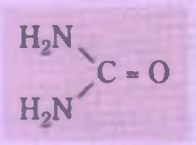


Derivații funcționali ai acizilor carboxilici formează prin hidroliză acizii carboxilici de la care provin.

În studiul chimiei din clasa a XI-a vei întâlni în anumite procese chimice, *derivați funcționali ai acizilor carboxilici*. În schema de mai jos sunt prezentate câteva formule de structură și denumirile unora dintre aceștia, frecvent utilizați:

Cloruri acide	Esteri	Amide	Anhidride acide	Nitrili
 clorură de etanoil (clorură de acetil)	 etanoat de etil (acetat de etil)	 etanamidă (acetamidă)	 anhidridă etanoică (anhidridă acetică)	 etanonitril (acetonitril)
 clorură de benzoil	 metanoat de fenil (formiat de fenil)	 benzamida	 anhidrida ftalică	 benzonitril
 benzoat de metil	 N-etilmetanamidă (N-etilformamidă)			

Primul compus organic de sinteză (Wöhler, 1828) este ureea — diamida acidului carbonic:



- *Ureea este principalul produs de degradare finală a proteinelor în organism.*
- *Prezentă în mod normal în sânge (0,25–0,40 g %) se elimină prin urină (20–70 g/zi).*
- *Ureea se utilizează ca îngrășământ agricol, pentru obținerea unor medicamente (barbiturice) și a unor mase plastice.*

Știai că ...

... Esterii reprezintă una dintre cele mai utilizate clase de compuși organici. Se întâlnesc frecvent în natură; grăsimile și cerurile sunt esteri.

Esterii volatili au mirosurile plăcute ale unor fructe și parfumuri. Aroma fructelor naturale este datorată unui amestec complex de mai mulți esteri cu alți compuși organici.

Aromele sintetice ale fructelor sunt, de obicei, amestecuri simple, formate dintr-un număr mic de esteri și alte substanțe. În consecință, aromele sintetice sunt deseori „duplicate" cu miros mai accentuat decât al celor naturale.

Activitatea individuală 13

1. Analizând schema din pagina 18, completează spațiile libere cu denumirile derivaților funcționali ai acizilor carboxilici ale căror formule structurale sunt:

a. $CH_3-CH_2-C(=O)-Cl$ ..... (clorură de propionil)

b. $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-Cl$ ..... (clorură de izobutiril)

c. $CH_3-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ ..... (propionat de etil)

d. $H-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ ..... (formiat de etil)

e. $CH_3-(CH_2)_2-C(=O)-NH_2$ ..... (butiramida)

f. $CH_3-C(=O)-NH-C_6H_5$ ..... (N-fenilacetamidă, acetanilidă)

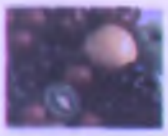
g. $CH_3-CH_2-C(=O)-N(CH_3)-CH_3$ ..... (N,N-dimetilpropionamida)

h. $C_6H_5-C(=O)-O-C(=O)-C_6H_5$ .....

i. $CH_3-CH_2-C\equiv N$ .....

j. $CH_2=CH-C\equiv N$ ..... (acrilonitril)

2. Scrie formulele de structură ale derivaților acizilor carboxilici ce au denumirile: a. Benzoat de fenil; b. Acetat de pentil (acetat de amil); c. N-fenilbenzamidă (benzanilidă); d. Propenamidă (acrilamidă).



Reacțiile chimice la care participă *derivații funcționali ai acizilor carboxilici* duc la formarea unor compuși cu aplicații practice, frecvent întâlniți în viața de zi cu zi.

În tabelul ce urmează, (tab. 1.11), vor fi prezentate câteva din utilizările pe care le au unii dintre derivații funcționali ai acizilor carboxilici, ale căror formule structurale și denumiri se regăsesc în informațiile anterioare.

Unii esteri sunt folosiți ca solvenți pentru lacuri și vopsele

Tabelul 1.11. Utilizări ale unor derivați funcționali ai acizilor carboxilici

Numele derivatului funcțional	Utilizări
Clorură de acetil	Agent de acetilare pentru obținerea esterilor și amidelor
Anhidridă acetică	Agent de acetilare în industria medicamentelor și a parfumurilor
Anhidridă ftalică	Obținerea coloranților și a unor rășini sintetice
Formiat de etil	Esență de rom
Propionat de etil	Esență de ananas
Acetat de amil	Esență de banane
Acetat de etil	Solvent pentru lacuri și vopsele
Acrilonitril	Fibre sintetice (melana)

COMPUȘI ORGANICI CU GRUPE FUNCȚIONALE MIXTE

Substanțele organice în molecula cărora se află două sau mai multe grupe funcționale diferite sunt cunoscute sub numele de compuși organici cu funcțiuni mixte.

Proteinele și zaharidele, alături de grăsimi, sunt componente fundamentale ale celulei vii — animale sau vegetale.

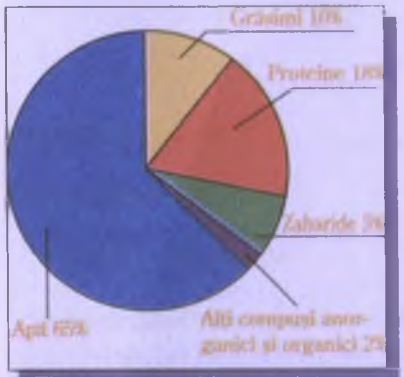
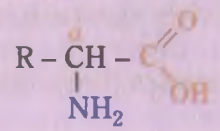


Fig.11. Compoziția corpului omenesc

O parte importantă a *compușilor naturali ce se găsesc în organismele vii*, conțin în structura lor grupe funcționale întâlnite la compușii organici studiați sau enumerați în paginile anterioare (fig. 11).

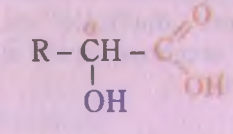
Dintre compușii naturali cu grupe funcționale mixte, mai importanți sunt: *aminoacizii, proteinele, zaharidele, acizii nucleici* (ADN, ARN), hidroxiacizii ș.a. *Fără prezența acestor clase de compuși organici viața nu ar fi posibilă.*

Aminoacizii sunt compuși organici cu grupe funcționale mixte care conțin în structura lor grupe amino($-NH_2$) și grupe carboxil (–COOH).



α – aminoacid

Hidroxiacizii sunt compuși organici cu grupe funcționale mixte, ce conțin în structura lor grupe hidroxil (–OH) și grupe carboxil (–COOH)



α – hidroxiacid

Zaharidele sunt compuși organici cu grupe funcționale mixte, ce conțin în structura lor grupe carbonil $>C=O$ *(aldehidă sau cetonă) și grupe hidroxil (–OH).*

Despre proprietățile și importanța compușilor organici cu grupe funcționale mixte vei studia la capitolul 3 *Compuși cu importanță biologică. Noțiuni de biochimie.*

1. Completează corespunzător spațiile libere:

a. Clorura de vinil are formula structurală..... și se denumește conform IUPAC.....

b. Alcoolii primari au grupa hidroxil legată de un atom de carbon..... iar aminele primare conțin în structura lor grupa .....

c. Aminoacizii sunt compuși organici cu funcțiune ..... și au grupa funcțională..... și grupa funcțională.....

d. Acetona este un compus carbonilic de tip ..... și are formula structurală.....

2. Alege afirmația/afirmațiile corectă/corecte:

a. Alcoolii nesaturați au grupa –OH legată de un atom de carbon implicat în legătura dublă.

b. Acidul acetic este un acid monocarboxilic a cărui denumire IUPAC este acid etanoic.

c. Zaharidele sunt compuși organici cu funcțiune mixtă ce conțin grupe carbonil și grupe hidroxil.

d. Fenolii au aciditatea mai redusă comparativ cu alcoolii.

e. Dietilamina are bazicitatea mai mare decât etilamina.

3. Reprezintă formulele structurale ale compușilor indicați: a. compușii cloruraţi cu nucleu aromatic ce au formula moleculară C_7H_7Cl (4 structuri); b. izomeri ai formulei moleculare C_3H_6O (2 alcooli și 2 compuși carbonilici); c. aminele izomere cu formula moleculară C_3H_9N (4 structuri); d.* esterii formulei moleculare $C_4H_8O_2$ (4 structuri); e.* compușii carbonilici C_8H_8O (5 structuri).

*4. Reprezintă formulele structurale ale compușilor ce au denumirile:

a. bromură de benzil; b. neopentanol; c. acid izobutiric; d. feniletanal; e. 3-pentanonă.

*5. a. Eterii sunt izomeri de funcțiune cu alcoolii și au formula R–O–R'.

Alcool	Eter
$CH_3 - CH_2OH$	$CH_3 - O - CH_3$ dimetil eter
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$ $CH_3 - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH} - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - O - CH_3$ etilmetil eter

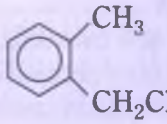
b. Pentru formula moleculară $C_4H_{10}O$ există 4 alcooli și 3 eteri. Scrie formulele structurale și denumirile acestora.

6. Se consideră compușii ce au formulele structurale:

a. $CH_3 - \underset{\underset{Cl}{\vert}}{CH}$ –

b. $CH_2 = CH - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH} - CH_3$

c. $CH_3 - \overset{\overset{O}{\Vert}}{C} - CH_2 - CH_3$

d. 

e. $CH_3 - CH_2 - COOH$

f. $H - \overset{\overset{O}{\Vert}}{C} - O - CH_2 - CH_3$

g. $CH_3 - \underset{\underset{OH}{\vert}}{CH} - \overset{\overset{O}{\Vert}}{C} - H$

h. $\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH_2} - \overset{\overset{O}{\Vert}}{C} - CH_3$

● Denumește compușii ce au formulele reprezentate.

● Alege dintre formulele structurale substanțele izomere.

*7. Aranjează în ordinea crescătoare a caracterului acid, compușii: a. acid acetic; b. *orto*-crezol; c. apă; d. acetilenă; e. etanol; f. acid carbonic.

*8. Se consideră acizii carboxilici și constantele de aciditate ale acestora.

Denumirea acidului	K_a	Denumirea acidului	K_a
acid acetic	$1,8 \cdot 10^{-5}$	acid propandioic	$140 \cdot 10^{-5}$
acid oxalic	$5400 \cdot 10^{-5}$	acid formic	$17,7 \cdot 10^{-5}$
acid benzoic	$6,5 \cdot 10^{-5}$	acid propionic	$1,33 \cdot 10^{-5}$

a. Scrie formulele structurale ale acizilor indicați.

b. Aranjează acizii în ordinea crescătoare a caracterului acid, în funcție de valoarea K_a.

c. Explică variația caracterului acid în funcție de natura acidului (alifatic, aromatic, mono- și dicarboxilic).

*9. a. Reprezintă formulele structurale ale aminelor care au denumirile: 1. *para*-metil anilina (*p*-toluidina); 2. dietilamina; 3. terțbutil-amina; 4. N-metilanilina.

b. Aranjează aminele în ordine crescătoare a caracterului bazic.

*10. O soluție de acid acetic conține 1,2 g acid la 1 L de soluție ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Calculează:

a. concentrațiile ionilor $[H_3^+O]$, $[CH_3COO^-]$ și $[CH_3COOH]$ la echilibru;

b. *p*H-ul soluției acide.

TEST DE EVALUARE. CLASE DE COMPUȘI ORGANICI

1. Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Alcoolul izopropilic este un alcool ..... (secundar/primar).

b. Clorura de izobutil și clorura de terțbutil sunt izomeri de ..... (catenă/poziție).

c. Formula structurală $CH_3–CO–CH_3$ corespunde ..... (propanalului / propanonei).

d. Izopropilamina este o amină ..... (primară/secundară).

e. Acetaldehida este ..... în apă (solubilă/insolubilă).

2. Stabilește corespondența dintre compușii coloanei A și afirmațiile coloanei B, înscriind în dreapta cifrelor din coloana A literele corespunzătoare din coloana B.

A	B
1. .... $C_2H_4Br_2$	a. este un alcool secundar
2. .... 2-butanol	b. prezintă funcțiune mixtă
3. .... $CH_3–CH_2–COOH$	c. este izomer de funcțiune cu acetatul de metil
4. .... $H_2N–CH_2–COOH$	d. are 2 izomeri
5. .... C_6H_7N	e. se numește acid propionic
	f. reprezintă formula moleculară a anilinei

3. Reprezintă formulele structurale ale unor compuși care indică:

a. un alcool primar; b. un compus dihalogenat; *c. o aldehidă nesaturată; d. o amină secundară; *e. derivații funcționali ai acidului propionic.

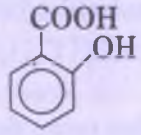
Denumește structurile reprezentate.

4. Scrie denumirile compușilor care au formulele structurale:

a. $CH_3 - CH_2 - CCl_2 - CH_3$

b. $CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2(OH)$

c. $CH_2(NH_2) - COOH$

d. 

*5. Indică reacțiile chimice posibile și notează produșii rezultați pentru acestea:

a. $+ CH_3 - O^-Na^+ \rightarrow$

b. $CH_3 - COO^-Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow$

c. $HC \equiv C^-Na^+ + HOH \rightarrow$

d. $CH_3 - CH_2 - \overset{+}{N}H_3]Cl^- + NaOH \rightarrow$

e. $HCOOK + C_6H_5OH \rightarrow$

*6. Se dizolvă 0,92 g acid formic în apă formând 1L de soluție. Calculează:

a. concentrația ionilor $[H_3^+O]$ la echilibru;

b. procentul molar de acid formic ionizat ($K_a = 18 \cdot 10^{-5}$).

*7. Enumeră două utilizări ale formaldehidei.

2 TIPURI DE REACȚII CHIMICE

Prin materie primă se înțelege o substanță care poate fi transformată printr-un proces tehnologic într-o altă substanță numită produs.

Materii prime organice

- *țiței*
- *cărbuni*
- *gaze naturale*
- *materii prime vegetale (lemn, stuf, grăsimi vegetale ș.a.)*
- *materii prime animale (grăsimi, piele ș.a.)*

Procesele chimice ale compușilor organici produc o mare varietate de substanțe cu aplicații practice

DE CE?

Transformarea materiilor prime din natură în produse finite și pentru nevoile de bază, fără de care existența noastră nu ar fi posibilă, presupun o mare varietate de procese chimice. Încercarea de a se realiza o clasificare unitară a reacțiilor întâmpină numeroase dificultăți. Din cauza *multitudinii de posibilități și aspecte ale reacțiilor chimice organice, este dificil de identificat un criteriu convenabil* de clasificare, care să includă toate tipurile întâlnite. Astfel, clasificarea reacțiilor compușilor organici se face, utilizând simultan mai multe criterii, și anume: criteriul tehnologic, criteriul cinetic, criteriul mecanismului de reacție.

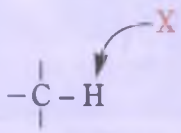
Utilizând criteriul tehnologic, reacțiile compușilor organici, denumite generic și *procese chimice fundamentale* se clasifică după *natura procesului chimic* ce are loc, de exemplu: halogenarea, nitrarea, alchilarea, sulfonarea ș.a.

Un criteriu mai general pentru clasificarea reacțiilor compușilor organici este cel care ține seama de mecanismul reacției. Ținând cont de acest criteriu, varietatea mare a acestor reacții se restrânge la *patru tipuri fundamentale:*

- Reacții de substituție
- Reacții de adiție
- Reacții de eliminare
- Reacții de transpoziție

Clasificarea reacțiilor compușilor organici după mecanismul lor, reprezintă de fapt, gruparea diversității reacțiilor cunoscute pe baza modului de comportare a substanțelor participante la reacție, în timpul desfășurării acesteia. Astfel, vom întâlni sub aceeași denumire generală reacții chimice care, cel puțin la prima vedere, nu au nimic în comun.

REACȚII DE SUBSTITUȚIE



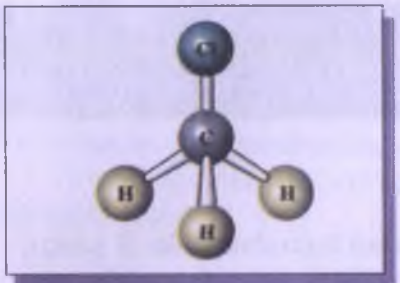
***Reacția de substituție** reprezintă procesul de înlocuire a unui atom sau a unei grupe de atomi cu alt atom sau grupă de atomi.*

Amintește-ți!

În clasa a X-a ai întâlnit frecvent reacții de substituție și reacții de adiție ale compușilor organici studiați.

De exemplu, halogenarea alcanilor, reacție pe care ai studiat-o în clasa a X-a, este o reacție de substituție, în care *atomul de hidrogen se substituie cu atom de halogen.*

$$\underset{\text{alcan}}{C_nH_{2n+2}} + X_2 \xrightarrow{h\nu \text{ sau temp.}} \underset{\text{halogenoalcan}}{C_nH_{2n+1}X} + HX. \quad X = Cl, Br$$



Modelul structural al clorometanului

Astfel, clorurarea metanului la 500° C duce la formarea unui amestec de mono-, di-, tri- și tetraclorometan.

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underbrace{CH_3 - Cl}_{\text{clorură de metil}} + HCl$$

? Scrie ecuațiile reacțiilor pentru obținerea celorlalți derivați clorurați ai metanului.

Reacțiile de substituție se întâlnesc atât la hidrocarburi cât și la compușii organici cu grupe funcționale.

Mai știi ...

... primul anestezic utilizat (în anul 1846) a fost cloroformul ($CHCl_3$), după care a urmat eterul etilic?

În studiul chimiei din clasa a X-a ai întâlnit *reacții de substituție* la hidrocarburi (alcani, alchene, alchine, arene) precum și la compușii organici cu grupe funcționale studiați (alcool etilic, acid acetic, glicerină).

***Activitatea individuală 1**

1. Utilizând cunoștințele acumulate în clasa a X-a, reprezintă ecuațiile reacțiilor de substituție indicate:
a. clorurarea propenei în poziția alilică (500°C);
b. obținerea acetilurii de sodiu (t°);
c. clorurarea catalitică a benzenului și a toluenului;
d. nitrarea benzenului și a toluenului;
e. sulfonarea benzenului;
f. alchilarea benzenului cu clorură de etil (Friedel-Crafts);
g. acilarea benzenului cu clorură de acetil;
h. esterificarea acidului acetic cu etanol.
2. a. Denumește produșii rezultați pentru fiecare transformare.
b. Explică ce proprietate chimică a acetilenei se pune în evidență la transformarea 1 (b).
c. Indică utilizările practice ale compușilor obținuți la transformarea 1 (d).

Legături multiple	
omogene	eterogene
$>C=C<$	$>C=O$
$-C\equiv C-$	$>C=N-$
$-N=N-$	$-N=O$
	$-C\equiv N$

REACȚII DE ADIȚIE

Reacția de adiție *reprezintă procesul chimic prin care se desfac legături π din structura compușilor organici ce conțin legături multiple omogene sau eterogene.*

Adiții la legături multiple omogene:

$$\underset{\sigma+\pi}{>C=C<} + X-Y \xrightarrow{\text{adiție}} -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{Y}{C}}- \quad (\sigma)$$

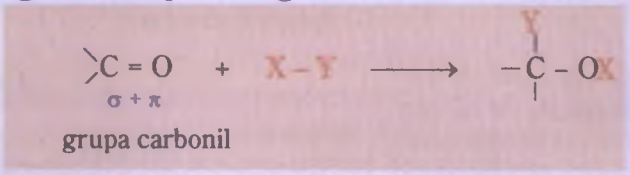
geometrie trigonală (120°) — geometrie tetraedrică (109°28′)

În urma desfacerii legăturii π se formează două legături σ (câte una la fiecare atom) prin fixarea celor două fragmente ale reactantului X – Y.

$$\underset{\sigma+2\pi}{-C\equiv C-} \xrightarrow[\text{adiție}]{+A-A} \underset{\sigma+\pi}{>C=C<} \xrightarrow[\text{adiție}]{+A-A} -\overset{|}{\underset{A}{C}}-\overset{|}{\underset{A}{C}}- \quad (\sigma)$$

geometrie liniară (180°) — geometrie trigonală (120°) — geometrie tetraedrică (109°28′)

Adiții la legături multiple eterogene:



În studiul chimiei de clasa a X-a, ai întâlnit *reacții de adiție* la hidrocarburi: *alchene, alchine, arene.*

Reacțiile de adiție se întâlnesc atât *la hidrocarburi nesaturate* cât și *la unii compuși organici cu grupe funcționale.*

***Activitatea individuală 2**

1. Utilizând cunoștințele acumulate în clasa a X-a, reprezintă ecuațiile reacțiilor chimice indicate:
a. hidrogenarea etenei și a acetilenei;
b. bromurarea propenei și a acetilenei cu soluție de bro;
c. adiția acidului clorhidric la propenă și acetilenă;
d. adiția apei la etenă și acetilenă;
e. adiția acidului cianhidric la acetilenă;
f. clorurarea fotochimică a benzenului.
2. a. Precizează condițiile de reacție necesare la reacția de hidrogenare a alchenelor și alchinelor.
b. Indică importanța reacției de adiție a bromului la hidrocarburile nesaturate.
c. Enumeră aplicațiile compușilor rezultați la transformările 1c, 1d, 1e și 1f.

Acrilonitrilul obținut prin adiția acidului cianhidric la acetilenă se utilizează pentru obținerea fibrelor sintetice de tip PNA și a cauciucului sintetic.

Țesături din fibre poliacrilonitrilice

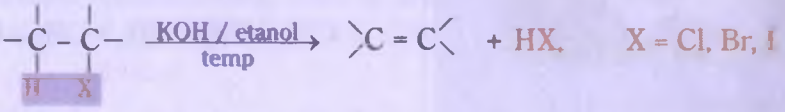
Obiecte din cauciuc sintetic

REACȚII DE ELIMINARE

***Reacția de eliminare** reprezintă procesul chimic în care se formează o legătură multiplă (omogenă sau eterogenă) prin **eliminarea intramoleculară**, de obicei din poziții învecinate, a unei grupe funcționale polare și, în general, a unui atom de hidrogen.*

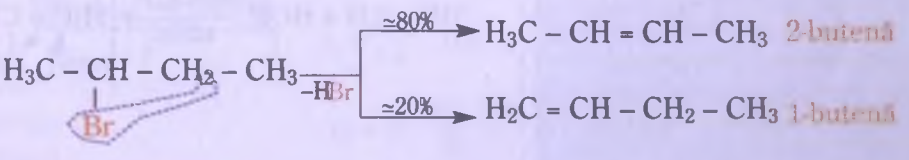
Reacțiile de eliminare se întâlnesc frecvent la:

- **compuși halogenați** — *dehidrohalogenarea* — eliminarea intramoleculară a hidracizilor cu formarea alchenelor.



derivat halogenat

Dacă prin eliminarea hidracizilor se pot forma mai multe alchene, preponderent, va rezulta alchena cea mai substituită *(regula lui Zaițev).*

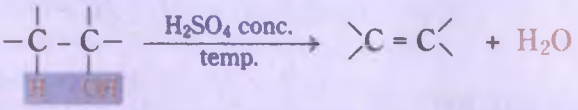


2-bromobutan

Atât dehidrohalogenarea compușilor halogenați cât și deshidratarea alcoolilor se utilizează ca metode de obținere a alchenelor.

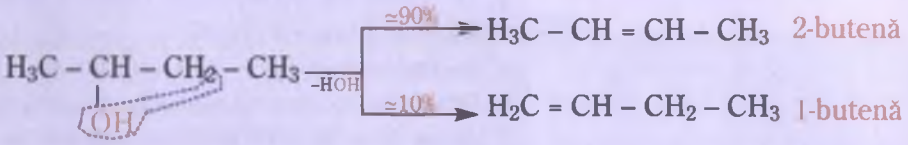
● **alcooli** — deshidratarea — eliminarea intramoleculară a apei, cu formare de alchene:

Reacțiile de eliminare cu formarea alchenelor au loc cu atât mai ușor cu cât alchena obținută este mai substituită la atomii de carbon ai dublei legături.



alcool — alchenă

Dacă la eliminarea intramoleculară de apă se pot forma mai multe alchene, va rezulta preponderent alchena cea mai substituită (asemănător dehidrohalogenării).



2-butanol

REACȚII DE TRANSPOZIȚIE

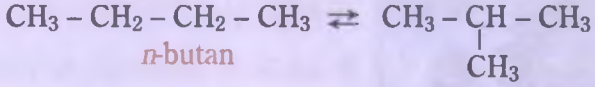
Reacțiile de transpoziție se întâlnesc atât la hidrocarburi (saturate, nesaturate și aromatice) cât și la compușii cu grupe funcționale.

Reacția de transpoziție reprezintă procesul chimic care decurge cu schimbarea poziției unui atom, a unei grupe funcționale sau a unui rest hidrocarbonat (radical) în structura unui compus organic.

C.D. Nenițescu (1902–1970) personalitate de seamă a chimiei românești, a adus valoroase contribuții la dezvoltarea chimiei organice recunoscute pe plan mondial. Printre studiile sale din domeniul chimiei hidrocarburilor a experimentat acțiunea $AlCl_3$ asupra hidrocarburilor saturate constatând că la temperaturi de 50–100°C are loc o izomerizare a catenei printr-o reacție reversibilă.

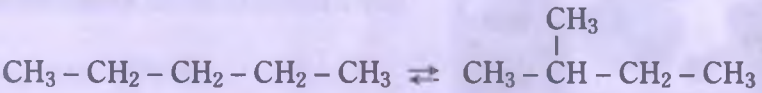
Amintește-ți!

La studiul proprietăților chimice ale alcanilor, în clasa a X-a, ai aflat că transformarea alcanilor cu catenă normală în alcani cu catenă ramificată se numește reacție de izomerizare; astfel *n*-butanul se transformă în izobutan, în prezența $AlCl_3$ (umedă) la 50–100°C.



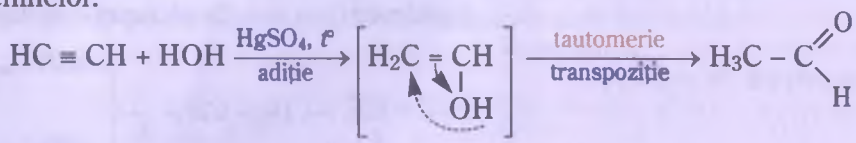
n-butan — izobutan (2-metilpropan)

Asemănător:



n-pentan — izopentan (2-metilbutan)

O altă reacție de transpoziție pe care ai întâlnit-o în studiul chimiei din clasa a X-a o reprezintă tautomeria enolului obținut la hidratarea alchinelor.



alcool vinilic (enol) — etanal (acetaldehidă)

Reacțiile de eliminare și reacțiile de transpoziție sunt mai puțin întâlnite în transformările compușilor organici, comparativ cu reacțiile de adiție și cele de substituție la care participă substanțele organice.

Activitatea individuală 3

1. Reprezintă ecuațiile reacțiilor chimice care au loc în cazul următoarelor transformări și denumește produșii de reacție formați:
a. dehidroclorurarea 2-cloropropanului și a 2-iodo-2-metil-butanului;
b. deshidratarea alcoolului izopropilic și a 1,4-butandiolului;
c. adiția apei la propină.

RANDAMENTUL REACȚIILOR CHIMICE

Atât în laborator cât și în practica industrială este important să se cunoască raporturile cantitative dintre substanțele care se consumă în reacții sau cele care rezultă din acestea.

După cum ai aflat în anii anteriori, utilizând ecuațiile chimice, legile combinațiilor chimice, legile gazelor se pot calcula atât masele cât și volumele substanțelor participante la reacții, adică se pot efectua așa-numitele *calcule stoechiometrice*.

Cantitățile de substanțe se pot exprima în unități de masă (g, kg) sau în moli/kmoli; pentru gaze se pot utiliza și unități de volume (dm^3, m^3).

În realitate, în foarte multe situații, *transformările chimice ale substanțelor în produși nu sunt cantitative*. Întrucât multe procese chimice sunt de echilibru, pot rămâne reactanți netransformați. În alte cazuri, alături de reacția prin care se formează *produsul principal* au loc și alte reacții ce duc la formarea unor *produși secundari*.

Randamentul unui proces chimic reprezintă raportul dintre cantitatea de produs obținut practic (C_p) și cantitatea de produs care s-ar obține teoretic (C_t).

$$\eta = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100. \qquad \eta = \text{randamentul procesului chimic}$$

Modelul structural al etanolului

Etanolul obținut prin adiția apei la etenă se utilizează în scopuri industriale:
- *combustibili*
- *solvent*
- *materie primă pentru obținerea acetaldehidei, acidului acetic, butadienei, s.a.*
- *termometre*

Pentru aprofundarea noțiunii de *randament al procesului chimic* vor fi prezentate câteva exemple de *probleme rezolvate*.

Exemplul 1

Calculează volumul etenei, măsurat la 2 atm și 227°C, necesar obținerii a 1150 kg etanol (modelul structural alăturat), cu un randament de 80 %.

Rezolvare

$p = 2$ atm
$t = 227°C$
$\eta = 80\ \%$
$m_{metanol} = 1150$ kg
$V_{etenă} = ?$

$H_2C = CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3 - CH_2 - OH$

- Se calculează masa de etanol ce s-ar obține la un $\eta = 100\ \%$ (randament cantitativ)

$$\eta = \frac{Cp}{C_t} \cdot 100 \Rightarrow \quad C_t = \frac{C_p \cdot 100}{\eta} \Rightarrow$$

$$C_t = \frac{1150 \cdot 100}{80} = 1437{,}5 \text{ kg}$$

Aminteşte-ţi!

$$\nu = \frac{m}{\mu}$$

unde:
m = masa substanţei
μ = masa molară
ν = număr de moli

$$PV = \nu RT$$

P = presiunea (atm)
V = volum (dm^3)

$$R = 0{,}082 \frac{atm \cdot dm^3}{mol \cdot K}$$

T = temperatura, în grade Kelvin
$T = t° + 273$
ν = număr de moli

$$\varphi = \frac{V}{V_\mu}$$

V = volum de gaz (c.n.)
V_μ = volum molar
$V_\mu = 22{,}4\ dm^3 / mol$
Condiţii normale $t = 0°C$
$p = 1$ atm.

$$p = \frac{m_{pură}}{m_{impură}} \cdot 100$$

p = puritatea

Puritatea se poate utiliza şi pentru volume, în cazul substanţelor gazoase.

Suflătorul oxiacetilenic utilizează acetilena obţinută din carbid pentru tăierea şi sudura metalelor

• Se calculează numărul de moli de etanol
$\mu_{etanol} = 46$ g/mol

$$\nu = \frac{1437{,}5 \text{ kg}}{46 \text{ kg/ kmol}} = 31{,}25 \text{ kmoli}$$

• Conform ecuaţiei chimice:
1 kmol C_2H_4.....1 kmol C_2H_5OH
x.....31,25 kmoli
x = 31,25 kmoli etenă necesară.

• Volumul se calculează folosind ecuaţia de stare a gazelor perfecte:

$$PV = \nu RT \Rightarrow V = \frac{\nu RT}{P} \Rightarrow V = 640{,}625\ m^3.$$

Exemplul 2

Se obţin 1120 L acetilenă (c.n.) utilizând 4 kg carbid (CaC_2). Calculează:
a. puritatea carbidului;
b. masa de clorură de vinil obţinută din acetilenă, cu un randament de 90%;
c. volumul soluţiei de HCl 5M utilizat la transformarea *b*.

$V = 1120$ L C_2H_2 (c.n.)
$m = 4$ kg carbid cu impurităţi:
$\eta = 90$ %
$M_{HCl} = 5$ moli / L

a. p = ?
b. $m_{C_2H_3Cl}$ = ?
c. $V_{sol\ HCl}$ = ?

a. $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$

• Se calculează numărul de moli de acetilenă

$$\nu = \frac{1120 \text{ L}}{22{,}4 \text{ L/mol}} \Rightarrow \nu = 50 \text{ moli } C_2H_2$$

• Conform ecuaţiei chimice:
1 mol CaC_2.....1 mol C_2H_2
x moli.....50 moli C_2H_2
x = 50 moli CaC_2 necesari.

• Se calculează masa de CaC_2 pură:
$\mu_{CaC_2} = 64$ g/mol
$m = \upsilon\mu \Rightarrow m = 50$ moli · 64 g/mol
$m = 3200$ g = 3,2 kg

• Se calculează puritatea ştiind că în cele 4 kg de carbid cu impurităţi se află 3,2 kg CaC_2 pur.

$$p = \frac{3{,}2}{4} \cdot 100 = 80\ \%; \qquad p = 80\ \%$$

b. $HC \equiv CH + HCl \xrightarrow[t°]{HgCl_2/C} CH_2 = CH - Cl$

• Se calculează cantitatea de clorură de vinil obţinută teoretic:
1 mol C_2H_2.....1 mol C_2H_3Cl
50 moli C_2H_2.....y
y = 50 moli C_2H_3Cl.

Prin polimerizarea clorurii de vinil se obține policlorura de vinil – PVC, utilizată pentru obținerea maselor plastice.

Obiecte din PVC

• Deoarece procesul decurge cu un randament de 90 % se determină cantitatea practică de clorură de vinil (moli):

$$\eta = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100 \Rightarrow C_p = \frac{\eta \cdot C_t}{100} = 45 \text{ moli}$$

• Se calculează masa de clorură de vinil practic obținută:

$\mu_{C_2H_3Cl} = 62{,}5$ g/mol

$m_{C_2H_3Cl} = 45$ moli $\cdot$ 62,5 g/mol =

= 2812,5 g clorură de vinil. m = 2812,5 g

c. Conform ecuației chimice:

1 mol C_2H_2.....1 mol HCl

50 moli C_2H_2.....z

$z = 50$ moli HCl

• Se calculează volumul soluției din expresia matematică a concentrației molare:

$$M = \frac{\nu}{V_s} \Rightarrow V_s = \frac{50 \text{ moli}}{5 \text{ mol / L}} = 10 \text{ L sol. HCl 5M.}$$

V_s = 10 L sol. HCl

$$M = \frac{\nu}{V_s}$$

M – molaritatea soluției (mol / L)
ν – număr de moli
V_s – volumul soluției (L)

Exemplul 3

Se obțin 738 kg nitrobenzen prin nitrarea a 546 kg benzen. Calculează:

a. randamentul reacției;

b. masa de amestec nitrant necesară, dacă se utilizează soluții de H_2SO_4 98 % și HNO_3 63 %, iar raportul molar este $HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 3$.

Nitrobenzenul se utilizează în industria colorantilor, medicamentelor, parfumurilor

Rezolvare

$m_1 = 738$ kg nitrobenzen

$m_2 = 546$ kg benzen

$C_{H_2SO_4} = 98$ %

$C_{HNO_3} = 63$ %

$HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 3$

a. $\eta = ?$

b. $m_{\text{amestec nitrant}} = ?$

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} C_6H_5 - NO_2$$

benzen nitrobenzen

a. • Se calculează numărul de moli de benzen:

$\mu_{C_6H_6} = 78$ g / mol $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \nu = \frac{546 \text{ kg}}{78 \text{ kg / kmol}} = 7 \text{ kmoli.}$$

• Conform ecuației chimice ar trebui să se obțină 7 kmoli nitrobenzen (C_t)

1 kmol C_6H_6.....1 kmol $C_6H_5NO_2$

7 moli C_6H_6.....x

$x = 7$ kmoli (C_t)

• Se calculează cantitatea practic obținută:

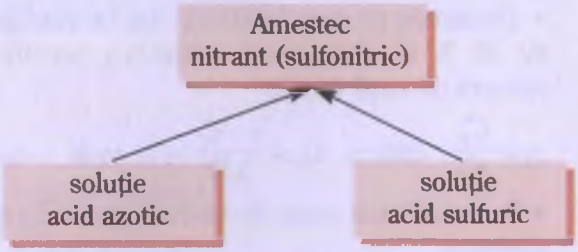
$\mu_{C_6H_5NO_2} = 123$ kg / kmol $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \nu = \frac{738 \text{ kg}}{123 \text{ kg / kmol}} = 6 \text{ kmoli.}$$

• Randamentul nitrării:

$$\eta = \frac{C_p}{C_t} \cdot 100 \Rightarrow \eta = \frac{6}{7} \cdot 100 = 85{,}71\ \%$$

η = 85,71 %



b. Conform ecuației chimice:
1 kmol C_6H_6.....1 kmol HNO_3
7 kmoli C_6H_6.....y
y = 7 kmoli HNO_3

• Se calculează cantitatea (kmoli) de H_2SO_4:
3 kmoli H_2SO_4.....1 kmol HNO_3
z.....7 kmoli
z = 21 kmoli H_2SO_4

• Se determină masa dizolvată de HNO_3, respectiv H_2SO_4:
μ_{HNO_3} = 63 g/mol ⇒
⇒ m_{HNO_3} = 63 kg/kmol · 7 kmol = 441 kg
$\mu_{H_2SO_4}$ = 98 g/mol ⇒
⇒ $m_{H_2SO_4}$ = 98 kg/kmol · 21 kmol = 2058 kg

• Se calculează masele soluțiilor de HNO_3 și H_2SO_4:

$$m_s = \frac{m_d \cdot 100}{c} \Rightarrow$$

$$m_{sol\ HNO_3} = \frac{441 \cdot 100}{63} = 700 \text{ kg}$$

$$m_{sol\ H_2SO_4} = \frac{2058 \cdot 100}{98} = 2100 \text{ kg}$$

$m_{amestec\ nitrant}$ = 2800 kg.

$$c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

unde:
c = concentrația procentuală;
m_d = masa substanței dizolvate;
m_s = masa soluției.

Industria chimică produce o gamă variată de compuși cu multiple utilizări

*CONVERSIE UTILĂ, CONVERSIE TOTALĂ. RANDAMENT

În numeroase reacții chimice se formează pe lângă produsul principal și produși secundari; aceștia pot rezulta dintr-o singură reacție, din reacții paralele sau din reacții consecutive.

Pentru a caracteriza din punct de vedere cantitativ transformarea materiei prime în diferiți produși, se folosesc *trei mărimi adimensionale*: *conversie utilă, conversie totală și randament.*

Conversia utilă (C_u) *reprezintă procentul molar de materie primă transformată în produs util (produs principal).*

$$C_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100$$

ν_u = cantitatea în moli de materie primă transformată în produs util
ν = cantitatea în moli de materie primă introdusă.

Conversia totală (C_t) *reprezintă procentul molar de materie primă total transformată.*

$$C_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100$$

ν_t = cantitatea în moli de materie primă total transformată.

***Randamentul** unui proces chimic ce decurge cu formarea simultană a mai multor compuși se calculează prin raportul celor două conversii, respectiv C_u și C_t.*

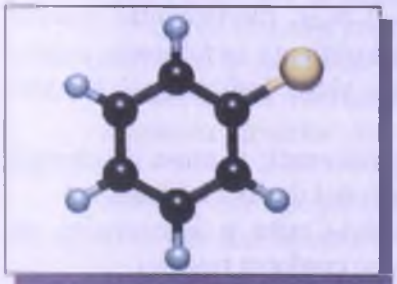
$$\eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100$$

Pentru aprofundarea noțiunilor referitoare la *conversie utilă, conversie totală și randament* vor fi prezentate două aplicații de calcul rezolvate.

Monoclorobenzenul se utilizează pentru obținerea DDT-ului, un insecticid utilizat din ce în ce mai puțin din cauza persistenței sale în sol și apă.

Exemplul 1

La clorurarea catalitică a benzenului, în vederea obținerii monoclorobenzenului, se formează pe lângă produsul principal, dicloro- și triclorobenzen. Știind că în amestecul organic rezultat raportul molar monoclorobenzen: diclorobenzen: triclorobenzen: benzen nereacționat este 6:3:2:1, să se calculeze *conversia utilă, conversia totală* și *randamentul.*



Modelul structural al monoclorobenzenului

Rezolvare

$C_u = ?$
$C_t = ?$
$\eta = ?$

$$\overset{6\ moli}{C_6H_6} + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} \overset{6\ moli}{C_6H_5Cl} + HCl$$

$$\overset{3\ moli}{C_6H_6} + 2Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} \overset{3\ moli}{C_6H_4Cl_2} + 2HCl$$

$$\overset{2\ moli}{C_6H_6} + 3Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} \overset{2\ moli}{C_6H_3Cl_3} + 3HCl$$

$$\overset{1\ mol}{C_6H_6} \longrightarrow \overset{1\ mol}{C_6H_6}$$

$$C_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100 \Rightarrow C_u = \frac{6}{6+3+2+1} \cdot 100 = 50\%$$

$$C_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100 \Rightarrow C_t = \frac{6+3+2}{6+3+2+1} \cdot 100 = 91{,}66\%$$

$$\eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100 \Rightarrow \eta = \frac{50}{91{,}66} \cdot 100 = 54{,}55\%$$

Exemplul 2

La obținerea acetilenei prin descompunerea termică a metanului, din 200 de moli de metan se formează 36 moli de acetilenă și 252 moli de hidrogen. Calculează *conversia utilă, conversia totală* și *randamentul.*

Rezolvare

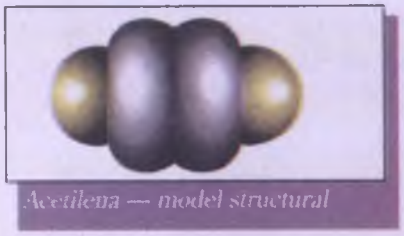
$C_u = ?$
$C_t = ?$
$\eta = ?$

$$\overset{72\ moli}{2CH_4} \xrightarrow{1400^\circ C} \overset{36\ moli}{C_2H_2} + \overset{108\ moli}{3H_2} \quad (1)$$
$$\overset{2\ moli}{\qquad} \qquad \overset{1\ mol}{\qquad} \quad \overset{3\ moli}{\qquad}$$

$$\overset{72\ moli}{CH_4} \longrightarrow C + \overset{144\ moli}{2H_2} \quad (2)$$
$$\overset{1\ mol}{\qquad} \qquad \overset{2\ moli}{\qquad}$$

$$CH_4 \longrightarrow CH_4 \quad (3)$$

În procesul (2) se formează $252 - 108 = 144$ moli H_2.



Acetilena — model structural

$$C_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100 \Rightarrow C_u = \frac{72}{200} \cdot 100 = 36\%$$

$$C_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100 \Rightarrow C_t = \frac{72 + 72}{200} \cdot 100 = 72\%$$

$$\eta = \frac{C_u}{C_t} \cdot 100 \Rightarrow \eta = \frac{36}{72} \cdot 100 = 50\%$$

APLICAȚII. TIPURI DE REACȚII CHIMICE

1. Completează corespunzător spațiile libere:

a. Procesul chimic care are loc la tratarea etanului cu clorul ($h\nu$) este o reacție de .....

b. Adiția HCl la propenă duce la formarea unui compus cu denumirea .....

c. Prin deshidratarea alcoolului..... se obține propenă.

d. Izopentanul se obține prin reacția de ..... a *n*-pentanului.

2. Alege afirmația corectă / afirmațiile corecte:

a. Prin eliminarea HX din compușii halogenați se obțin alcani.

b. Adiția HCl la acetilenă are loc cu formarea cloroetanului.

c. Bromurarea catalitică a benzenului are loc cu formarea bromurii de fenil.

d. Prin reacțiile de adiție au loc desfaceri ale legăturilor σ.

e. În urma reacției de eliminare se formează legături multiple.

3. Indică tipul reacțiilor precizate:

a. $CH_3 - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3 - CH_2Cl + HCl$

b. $C_6H_6 + 3\,Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$

c. $CH_2 = CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3 - CH_2 - OH$

d. $CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3 \underset{t^\circ}{\overset{AlCl_3}{\rightleftarrows}} CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$

e. $CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \xrightarrow[Cu]{t^\circ} CH_3 - \underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}} - CH_3 + H_2$

4. Reprezintă ecuațiile reacțiilor indicate și precizează tipul acestora:

a. toluen + $Cl_2 \xrightarrow{h\nu}$

b. benzen + $HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$

c. acetilenă + HCN $\xrightarrow{Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl,\ t^\circ}$

d. 1-cloropropan $\xrightarrow{KOH\ /\ alcool,\ t^\circ}$

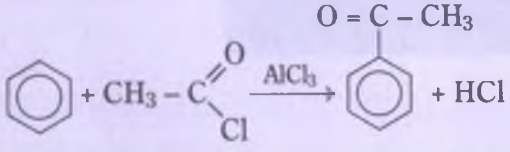
e. propină + HOH $\xrightarrow{HgSO_4\ /\ H^+}$

5. Un volum de 89,6 L amestec de propenă și propină decolorează 12 L soluție 0,5 M de Br_2/CCl_4. Calculează raportul molar propină: propenă.

6. Se obțin 2240 m^3 acetilenă (c.n.) utilizând carbid de puritate 60% (CaC_2), randamentul reacției fiind de 80%. Acetilena obținută se folosește pentru obținerea clorurii de vinil. Indică tipul fiecărei reacții. Calculează:

a. masa de carbid necesară; b. masa de clorură de vinil; c. volumul soluției de HCl 2 M utilizat.

*7. Acilarea Friedel-Crafts a benzenului cu clorura de acetil are loc conform reacției:



a. Precizează tipul reacției și denumirea compusului rezultat. b. Volumul de benzen utilizat (ρ = 0,88 g/cm^3) pentru a obține 240 kg acetofenonă la un randament al reacției de 80%.

*8. La clorurarea catalitică a benzenului se obține o masă de reacție ce conține benzen nereacționat, monoclorobenzen, diclorobenzen, triclorobenzen în raport molar 2:5:2:1. Calculează:

a. procentul de clor din masa de reacție;

b. conversia utilă, conversia totală și randamentul;

c. masa de monoclorobenzen obținută în condițiile precizate, dacă se utilizează 1560 kg benzen.

*9. La descompunerea termică a metanului pentru obținerea acetilenei se utilizează un volum de 4480 L metan (c.n.). În urma reacției se obține un amestec gazos ce conține 20% C_2H_2, 10% CH_4, restul H_2 (procente molare). Calculează:

a. volumul de C_2H_2 obținut (c.n.); b. conversia utilă, conversia totală și randamentul obținerii acetilenei din metan.

*10. Prin nitrarea toluenului cu amestec sulfonitric se obține un amestec ce conține în procente de masă 30% ortonitrotoluen, 60% paranitrotoluen, 6% metanitrotoluen și 4% benzen nereacționat. Știind că s-a obținut 2 m^3 amestec final (ρ = 0,9 g/cm^3) cu compoziția de mai sus, calculează:

a. conversia utilă, conversia totală și randamentul; b. masa de toluen necesară; c. masa de amestec sulfonitric necesară, ce conține 35% HNO_3, 55% H_2SO_4 și 10% apă.

*11. Se deshidratează la cald un amestec de 16,6 g etanol și 1-propanol, folosind 20 g soluție H_2SO_4 98%. După îndepărtarea alchenelor, soluția de H_2SO_4 are concentrația 77,16%, datorită apei formate prin deshidratarea celor doi alcooli.

a. Calculează raportul molar inițial etanol: 1-propanol. b. Scrie formulele eterilor izomeri cu alcoolii.

*12. Un amestec de propenă și butadienă are densitatea egală cu 2,15 g/L (c.n.). Calculează:

a. Raportul molar a hidrocarburilor din amestec; b. Compoziția în procente de masă a amestecului; c. Volumul soluției de Br_2/CCl_4 0,2 M pentru bromurarea totală a 10 L amestec gazos (c.n.).

TEST DE EVALUARE

1. Alege termenii din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Reacția prin care se desface un dublet..... se numește adiție (pi / sigma).
b. Clorurarea etanului are loc prin ..... (adiție / substituție).
c. Alchenele se formează prin ..... apei din alcooli (eliminarea / adiția).
d. Prin clorurarea fotochimică a benzenului se obține ..... hexaclorobenzen / hexaclorociclohexan).
e. Obținerea alcanilor din alchene are loc printr-o reacție de ..... a hidrogenului (substituție / adiție).

2. Stabilește corespondența dintre compușii coloanei A și afirmațiile indicate în coloana B, înscriind în dreapta cifrelor din coloana A literele corespunzătoare din coloana B:

A	B
1. .... $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4}$	a. reacție de adiție
2. .... $CH_2 = CH - CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow$	b. reacție de eliminare
3. .... 2-butanol $\xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4}$	c. reacție de substituție
4. .... $CH \equiv CH + Br_2 \longrightarrow$	d. se formează un acid sulfonic
5. .... $C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow$	e. se formează o legătură multiplă
	f. în produsul de reacție predomină 2-butena

3. Reprezintă ecuațiile reacțiilor care indică:

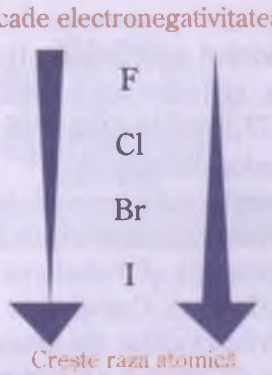
a. adiția unui hidracid (HCl) la o hidrocarbură nesaturată;
b. substituția unui atom de hidrogen prin halogenarea unei arene;
c. obținerea propenei printr-o reacție de eliminare a apei dintr-un alcool;
d. izomerizarea unui alcan.

4. Prin nitrarea toluenului se obține TNT 2,4,6-trinitrotoluen (trotil), utilizat ca exploziv. Calculează:

a. masa de TNT obținută din 920 kg de toluen, dacă randamentul reacției de nitrare este 70%.
b. masa soluției de acid azotic 63% necesar obținerii trinitrotoluenului.

*5. La clorurarea metanului se utilizează metan și clor în raportul molar 5:1 și se obține un amestec de produși de reacție, în raportul molar $CH_3Cl:CH_2Cl_2:CHCl_3:CCl_4$ = 5:3:2:1. Calculează:

a. volumele de CH_4 și Cl_2 (c.n.) necesare pentru a obține 2 kmoli CH_3Cl. b. C_u, C_t și randamentul.



Compuşii halogenaţi cu fluor şi iod se obţin, în general, prin metode indirecte, din cauza reactivităţii prea mari a fluorului şi prea reduse a iodului. De exemplu, prin reacţia cu schimb de halogen cu brom sau clor:

$R - X + MeX' \rightarrow R - X' + MeX$
$X = Cl, Br;\ X' = F, I$
Me = metal.

CH_3Cl	clorometan *agent frigorific*
CH_2Cl_2	diclorometan *solvent*
$CHCl_3$	triclorometan (cloroform) *anestezic*
CCl_4	tetraclorometan *lichid pentru stingerea incendiilor*

Ştiai că ...

... primul compus organic utilizat ca narcotic în chirurgie (1847) a fost cloroformul ($CHCl_3$); în zilele noastre a fost înlocuit cu alte substanţe, din cauza toxicităţii sale mărite.

REACŢII DE HALOGENARE

*Reacţia de **halogenare** reprezintă procesul chimic prin care se introduce în molecula unui compus organic unul sau mai mulţi atomi de **halogen** (F, Cl, Br, I).*

Introducerea halogenilor în moleculele organice

- Substituţia atomilor de hidrogen din moleculele saturate sau aromatice
- Adiţia halogenilor sau hidracizilor la moleculele nesaturate
- Substituirea unor grupe funcţionale cu atomi de halogen, cu ajutorul unor reactivi

HALOGENAREA PRIN REACŢII DE SUBSTITUŢIE

Halogenarea alcanilor

Halogenarea alcanilor reprezintă o reacţie de substituţie, atomii de hidrogen din moleculele alcanilor se substituie cu atomi de halogeni:

$$R - H + X_2 \longrightarrow R - X + H - X, \quad X = Cl, Br$$

- Condiţii de reacţie: lumină ultravioletă ($h\upsilon$) sau temperatură (300 – 600 °C)

Activitatea individuală 1

1. Pe baza cunoştinţelor dobândite în clasa a X-a, scrie ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc la clorurarea metanului.
2. Documentează-te în legătură cu aplicaţiile practice ale celor patru compuşi clorurati ai metanului.

Reacţia alcanilor cu halogenii nu este un proces selectiv; în funcţie de raportul de combinare alcan-halogen, de natura halogenului, se obţine un amestec de compuşi halogenaţi.

De exemplu, clorurarea propanului:

$$2CH_3 - CH_2 - CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow[-2HCl]{h\nu} CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{CH_2} + CH_3 - \underset{\displaystyle Cl}{CH} - CH_3$$

1-cloropropan 2-cloropropan

Activitatea individuală 2

1. Scrie formulele de structură şi denumirile celor patru compuşi monoclorurati rezultaţi la clorurarea fotochimică a izopentanului.

R Denumirile celor 4 compuși monoclorurați sunt: 1-cloro-2-metilbutan, 2-cloro-2-metil butan, 2-cloro-3-metil butan și 1-cloro-3-metil butan.

*Monohalogenarea butanului are loc cu formarea unui amestec de compuși halogenați; compoziția amestecului este variabilă fiind determinată de natura halogenului și condițiile de reacție.

$$2CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + 2X_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-X + CH_3-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 + 2\,HX$$

1-halogenobutan (halogenură primară) — 2-halogenobutan (halogenură secundară)

Rezultatele experimentale obținute la monohalogenarea butanului sunt prezentate în tabelul următor:

Halogen	Condiții	Halogenură	
		primară	secundară
X = Cl	($h\upsilon$)	33 %	67 %
X = Cl	300°C	28 %	72 %
X = Br	($h\upsilon$), 130°C	2 %	98 %

Analizând datele din tabelul alăturat se observă că în amestecul de reacție predomină izomerii cu halogen la carbonul secundar față de cei cu halogen primar.

Reactivitatea relativă a atomilor de hidrogen față de atomii de halogen nu depinde de natura fiecărei hidrocarburi; ea depinde numai de natura legăturii C – H.

- Reactivitatea relativă a legăturii C – H crește în ordinea: CH_3 < primar < secundar < terțiar
- Reactivitatea relativă a halogenilor descrește în ordinea: F > Cl >> Br (iodul nu reacționează).

În consecință, bromul mai puțin reactiv substituie atomii de hidrogen mai reactivi, deci este selectiv. Clorul, mai reactiv, este mai puțin selectiv; el substituie toți atomii de hidrogen formând amestecuri de izomeri.

Tabelul 2.1. Date experimentale la monohalogenarea izobutanului

Halogen	Cond.	Halogenură	
		primara	terțiară
Cl	($h\upsilon$)	65 %	35 %
Cl	300°C	67 %	33 %
Br	($h\upsilon$), 130°C	1 %	99 %

***Activitatea individuală 3**

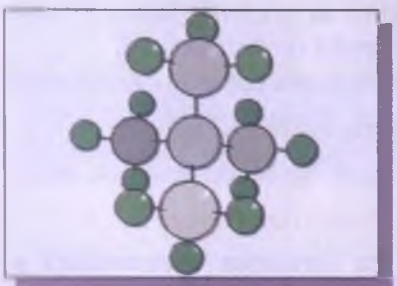
1. Scrie ecuația reacției de monohalogenare a izobutanului.
2. Ținând cont de reactivitatea legăturii C – H și de cea a halogenilor, explică valorile datelor experimentale obținute la clorurarea, respectiv bromurarea izobutanului (tabel 2.1).

Legăturile C – H din neopentan sunt de același tip.

*Monohalogenarea neopentanului (2,2-dimetilpropan), are loc cu formarea unui singur compus monohalogenat:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2Cl + HCl$$

1-cloro-2,2-dimetilpropan (clorură de neopentil)

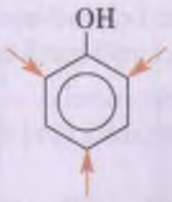


Neopentan — model structural cu bile și tije

***Halogenarea sistemelor aromatice**

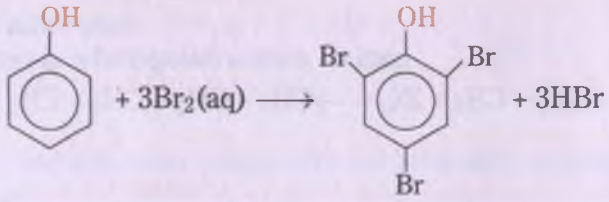
Amintește-ți!

La studiul chimiei, în clasa a X-a, ai aflat că arenele participă cu ușurință la reacții de substituție. Halogenarea benzenului are loc în condiții catalitice ($FeCl_3$). Scrie ecuația reacției de clorurare catalitică a benzenului.



Grupa –OH este un substituent de ordinul I, care activează nucleul aromatic și în consecință substituția are loc la fenol mai ușor decât la benzen.

Halogenarea fenolului are loc mai ușor, cu viteză mai mare comparativ cu benzenul; de exemplu, bromurarea fenolului se realizează cu apă de brom.



2,4,6-tribromofenol
(precipitat alb)

Activitate experimentală

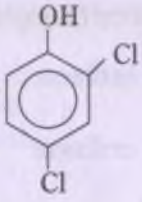
Bromurarea fenolului

- Dizolvă într-o eprubetă câteva cristale de fenol în etanol.
- Adaugă apă de brom în picături, până la apariția precipitatului.

Notează observațiile în tabelul activității experimentale.

Prin tratarea fenolului cu apă de brom se formează 2,4,6-tribromofenolul, sub forma unui precipitat alb, insolubil.

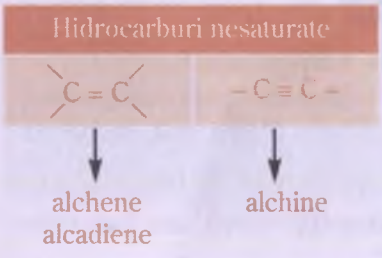
Reacția de bromurare servește la dozarea cantitativă a fenolului.

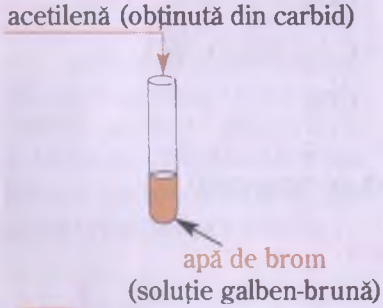


2,4-diclorofenol (insecticid)

***Activitatea individuală 4**

Știind că halogenarea fenolului cu clor are loc cu formarea intermediară a produșilor monoclorurați și diclorurați, scrie ecuațiile reacțiilor chimice și denumirile compușilor mono-, di- și triclorurați rezultați de la fenol.





? Scrie formulele celor doi stereoizomeri *cis* și *trans* 1,2 - dibromoetenă.

HALOGENAREA PRIN REACȚII DE ADIȚIE

Adiția X_2 (X = Cl, Br) și HX (X = Cl, Br, I) la hidrocarburile nesaturate (alchene, alchine) are loc cu desfacerea legăturii π și formarea a două legături σ (câte una la fiecare atom de carbon) prin fixarea celor două fragmente ale reactantului (X_2 sau HX).

De exemplu, **adiția bromului la alchene și alchine** constituie o *reacție de identificare (test de nesaturare)* deoarece în prezența hidrocarburii nesaturate, *soluția de apă de brom galben-brună se decolorează.*

Adiția bromului la propenă duce la formarea unui compus dibromurat:

$$CH_2 = CH - CH_3 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{1,2 - dibromopropan}}{CH_2(Br) - CH(Br) - CH_3}$$

Adiția bromului la acetilenă are loc cu formarea intermediară a 1,2-dibromoetenei, iar în cele din urmă a compusului tetrabromurat:

$$HC \equiv CH \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{1,2 - dibromoetenă (cis, trans)}}{BrCH = CHBr} \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{1,1,2,2 - tetrabromoetan}}{Br_2CH - CHBr_2}$$

Clorura de etil se utilizează ca anestezic sub denumirea de kelen.

Regula lui Markovnikov:
Când o moleculă HX se adiționează la o alchenă substituită asimetric, X se leagă la atomul de carbon al legăturii duble care are un număr mai mic de atomi de hidrogen.

Dintre hidracizi, numai HBr se poate adiționa în prezența peroxizilor.

Adiția hidracizilor

La *alchenele substituite simetric*, adiția hidracizilor nu este orientată:

$$CH_2 = CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3 - CH_2 - Cl$$

cloroetan (clorură de etil)

La alchenele substituite asimetric, adiția hidracizilor *are loc orientat*, respectându-se regula lui Markovnikov; de exemplu, adiția acidului bromhidric la propenă are loc cu fixarea bromului de atomul de carbon mai sărac în hidrogen:

$$CH_2 = CH - CH_3 + HBr \longrightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

2-bromopropan

În prezența peroxizilor (ex.: Na_2O_2) adiția HBr la alchenele cu dublă legătură marginală are loc invers regulii lui Markovnikov:

$$CH_2 = CH - CH_3 + HBr \xrightarrow{Na_2O_2\ (peroxizi)} \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} - CH_2 - CH_3$$

Adiția HBr la acetilenă are loc în două etape:

$$HC \equiv CH + HBr \longrightarrow H_2C = CHBr$$

bromoetenă (bromură de vinil)

$$H_2C = CHBr + HBr \longrightarrow H_3C - CHBr_2$$

1,1-dibromoetan

Activitatea individuală 5

1. Pe baza cunoștințelor dobândite în legătură cu reacțiile de halogenare ale hidrocarburilor (în clasa a X-a și a XI-a) completează ecuațiile reacțiilor chimice, precizând denumirile compușilor halogenați rezultați.

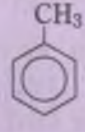
a. $CH_2 = CH - CH_3 + Cl_2 \longrightarrow A$

b. $CH_2 = CH - CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500^\circ C} D$

c. $HC \equiv CH + HCl \xrightarrow[t^\circ]{HgCl_2/C} E \xrightarrow{+HCl} G$

d. $+ Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} L$

e. $+ 3Cl_2 \longrightarrow M$

f.  $+ Cl_2 \longrightarrow$ $\xrightarrow{h\nu,\ FeCl_3} N + N'$; $\xrightarrow{h\nu} P \xrightarrow[h\nu]{+Cl_2} R \xrightarrow[h\nu]{+Cl_2} S$

2. Indică utilizările practice ale substanțelor notate cu literele E și M.

3. Calculează volumul soluției 3 M HCl utilizat pentru obținerea compusului E de le exercițiul 1.c știind că s-au folosit 268,8 m³ acetilenă (c.n.).

*4. La bromurarea a 940 kg fenol se obține un amestec cu masa de 1 508,8 kg format din *o*-bromofenol, *p*-bromofenol și fenol nereacționat. Calculează:

a. randamentul de transformare a fenolului;

b. masa de fenol ce se poate recupera cu un randament de 86,3% la sfârșitul reacției.

Obiecte din material plastic obținute prin polimerizarea clorurii de vinil, eterei s.a.

Știai că ...

... în anul 1956 a fost obținut un anestezic cu toxicitate redusă numit *halothan* — lichid incolor cu miros plăcut, a cărei formulă structurală este:

$F_3C-CHClBr$

Indică denumirea IUPAC a halothanului!

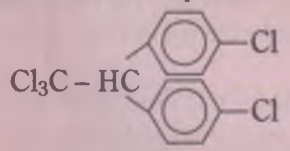
Freonul este utilizat ca solvent sub presiune în tuburile spray-urilor.

Știai că ...

... D.D.T.-ul (*p,p'*-diclorodifeniltricloroetanul) a fost obținut prima dată de Ziedler (1873), dar proprietățile sale de insecticid sunt descoperite de P. Müler (1939) pentru care acesta primește premiul Nobel.

... D.D.T. se folosește ca insecticid de contact și la combaterea malariei; în agricultură este interzis din cauza persistenței sale în sol și apă.

... D.D.T. a fost utilizat în timpul celui de-Al Doilea Război Mondial pentru distrugerea paraziților (păduchilor) și a țânțarilor care au răspândit malaria.



p,p'-diclorodifeniltricloroetan (D.D.T.)

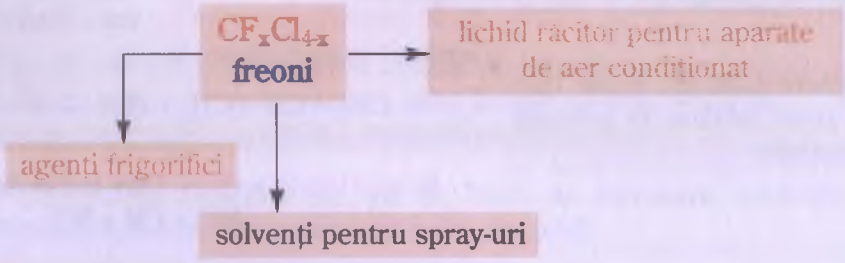
COMPUȘI HALOGENAȚI.

Rol fiziologic. Acțiune poluantă. Freoni — distrugerea stratului de ozon

Compușii halogenați, în general sunt toxici și cancerigeni. Unii compuși halogenați ai metanului și etanului au acțiune narcotică, fiind utilizați ca anestezice ($CHCl_3$, CCl_4, Cl_2HC-CH_2Cl, C_2H_5Cl ș.a.).

Compușii halogenați au acțiune poluantă atât asupra organismelor (sunt utilizați ca insecticide) cât și asupra mediului (apă, sol, aer).

Freonii — derivați fluoroclorurați ai metanului, sunt compuși organici cu aplicații practice deosebite, dar în același timp extrem de poluanți pentru atmosferă.



CF_2Cl_2 — difluorodiclorometan (freon) este cel mai important și frecvent utilizat dintre reprezentanții derivaților fluoroclorurați ai metanului. Freonul (CF_2Cl_2) este gaz în condiții normale (p.f. = –30°C). Astfel este ușor lichefiabil sub presiune, dar se evaporă rapid când presiunea este îndepărtată. Din acest motiv se utilizează ca solvent în spray-uri, aerosoli, este frecvent utilizat în instalațiile frigorifice. În același timp, este un bun solvent deoarece este inert, stabil și neinflamabil.

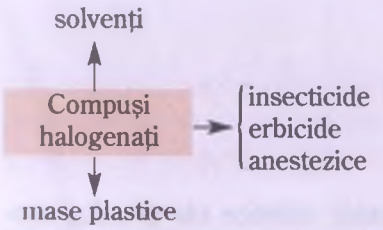
Din cauza inerției chimice a freonilor, aceștia rămân în atmosferă timp îndelungat, putând să ajungă la altitudini mari și să atace stratul protector de ozon.

În ultima vreme, consumul de freoni s-a redus semnificativ; la nivel mondial se preconizează înlocuirea totală a acestor compuși, din cauza efectului extrem de periculos pe care îl au asupra distrugerii stratului de ozon al atmosferei.

Stratul de ozon din atmosferă protejează biosfera împotriva radiațiilor ultraviolete, pe care le absoarbe. Datele statistice (la nivel mondial) indică faptul că diminuarea cu 10 % a cantității totale de ozon ar conduce la creșterea cu 20 % a radiațiilor ultraviolete, cu consecințe biologice foarte grave (cancer de piele, cataractă, disfuncții ale sistemelor de reglare a proceselor fiziologice). S-a observat apariția unor „găuri de ozon", motiv pentru care multe organisme ecologiste au solicitat reducerea și înlocuirea cât mai urgent cu putință a derivaților fluoroclorurați ai metanului.

Importanța derivaților halogenați

Datorită reactivității lor, compușii halogenați sunt intermediari importanți în multe sinteze organice, în urma cărora se obțin diverse clase de

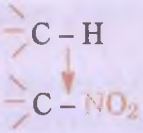


compuși organici: *alcooli, amine, eteri, compuși carbonilici, compuși carboxilici, nitrili, esteri* ș.a.

Totodată, compușii halogenați au multiple utilizări. În tabelul 2.2 sunt prezentate utilizări ale compușilor halogenați frecvent întâlniți (despre importanța practică a freonilor s-a făcut referire în pagina anterioară).

Tabelul 2.2. Utilizări ale compușilor halogenați

Compuși halogenați (denumire, formula de structură)	Utilizări
Compuși cloruraţi ai CH_4 CH_3Cl clorometan CH_2Cl_2 diclorometan $CHCl_3$ triclorometan (cloroform) CCl_4 tetraclorometan (tetraclorură de carbon)	Cu excepția clorometanului (CH_3Cl) gaz (c.n.), ceilalți compuși cloruraţi ai metanului sunt lichizi (c.n.). *Clorometanul* este utilizat ca *agent frigorific* și *agent de metilare.* Ceilalți compuși cloruraţi sunt buni solvenți pentru grăsimi, uleiuri, ceară, nemetale (sulf, fosfor, iod, brom); sunt utilizaţi ca *agenți de degresare* și *curățire.* Au acțiune narcotică ($CHCl_3$ — primul anestezic utilizat). CCl_4 se utilizează ca anestezic în medicina veterinară, ca lichid de umplere a extinctoarelor la stingerea incendiilor (este toxic în cazul inhalării).
Compuși halogenați ai C_2H_6 $CH_3 - CH_2 - Cl$ cloroetan (kelen) $BrCH_2 - CH_2Br$ 1,2-dibromoetan $BrClCH - CF_3$ 2-bromo-2-cloro-1,1,1-trifluoroetan (halothan).	*Compușii halogenați ai etanului* sunt, în general, folosiți ca *solvenți* și *narcotici.* Kelenul, folosit pentru *anestezia generală,* prezintă toxicitate mare; în cantități mai mici se utilizează în *anestezii locale,* prin pulverizare pe piele (în special în stomatologie). Se evaporă rapid, fiind ușor volatil (p.f. = 12°C). În sinteza organică se utilizează ca *agent de etilare.* *1,2-dibromoetanul* este folosit ca *aditiv pentru petrol în sinteza organică;* acest aditiv transformă plumbul din tetraetil plumb $(C_2H_5)_4Pb$, în bromură de plumb, ușor volatilă, care se îndepărtează prin gazele de eșapament și astfel se previne depunerea particulelor de plumb și oxid de plumb (care încetinesc arderea benzinei).
Compuși halogenați ai C_2H_4 $H_2C = CH - Cl$ cloroetenă (clorură de vinil) $Cl_2C = CHCl$ tricloroetenă $F_2C = CF_2$ tetrafluoroetenă (perfluoroetenă)	*Clorura de vinil* este utilizată pentru obținerea maselor plastice de tip PVC. În funcție de aditivii utilizați se obține *PVC rigid* — folosit pentru instalații sanitare, izolatori electrici, piese pentru industria constructoare de mașini, butelii, țevi, conducte, obiecte de uz casnic și *PVC flexibil* — folosit pentru *piele sintetică* (îmbrăcăminte, încălțăminte), izolatori electrici, obiecte de uz casnic (covoare, linoleum, discuri ș.a.). *Tricloroetena* este solvent pentru o gamă diversă de substanțe (grăsimi, coloranți, uleiuri, ceară ș.a.) și se folosește ca *agent de curățire chimică.* *Tetrafluoroetena* este un gaz care prin polimerizare formează $-(F_2C - CF_2)_{\overline{n}}$, polimer folosit la obținerea teflonului — compus cu rezistență și stabilitate chimică și termică ridicată; teflonul se utilizează la confecționarea vaselor de gătit, a unor vase de laborator ș.a.
Alți compuși halogenați $CH_2 = CH - Br$ bromoetenă $C_6H_6Cl_6$ hexaclorociclohexan.	Una dintre întrebuințările importante ale compușilor halogenați este utilizarea lor ca *insecticide și erbicide;* acestea distrug selectiv *paraziții și buruienile.* *Bromoetena* se folosește ca *rodenticid* (substanță toxică folosită pentru distrugerea rozătoarelor) și *agent fungicid.* *Hexaclorociclohexanul* reprezintă un amestec de cinci stereoizomeri; dintre aceștia, izomerul γ are activitatea insecticidă cea mai ridicată și se află în procent de 13 % în amestecul rezultat prin adiția Cl_2 la benzen. Acest izomer, cunoscut sub numele de *gamexan* (*lindan*) este volatil, astfel încât nu rămâne depus pe legumele și fructele tratate, spre deosebire de DDT, care persistă timp îndelungat.



Trinitrotoluenul (trotil) este o substanță solidă, utilizată ca exploziv în scopuri militare sau pașnice. Aprins în aer, arde liniștit cu mult fum; amorsat în șoc termic explodează violent. Explozia TNT-ului reprezintă o ardere bruscă a carbonului și hidrogenului conținut, pe seama oxigenului din grupa nitro.

Explozie produsă de TNT

REACȚII DE NITRARE

***Reacția de nitrare** reprezintă procesul chimic prin intermediul căruia se introduc în molecula unui compus organic una sau mai multe **grupe nitro**, $-NO_2$ (prin substituirea atomului de hidrogen legat de un atom de carbon).*

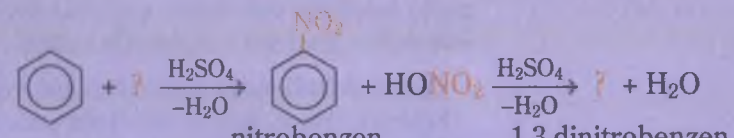
Reacția de nitrare se aplică atât sistemelor alifatice cât și celor aromatice; se practică frecvent, datorită utilizărilor compușilor rezultați, în special pentru sistemele aromatice (hidrocarburi și derivați ai acestora).

Amintește-ți!

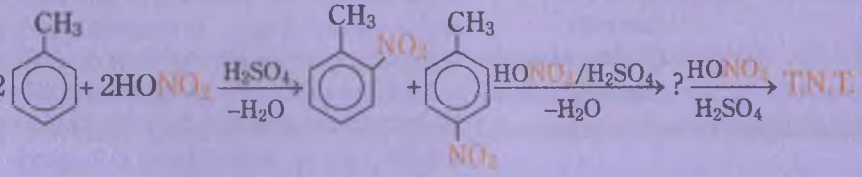
În clasa a X-a ai studiat reacția de nitrare a hidrocarburilor aromatice.

Activitatea individuală 6

1. Completează ecuațiile reacțiilor chimice precizate mai jos:

a. 

nitrobenzen 1,3-dinitrobenzen

b. 

2. Utilizând cunoștințele anterioare indică utilizările nitrobenzenului.

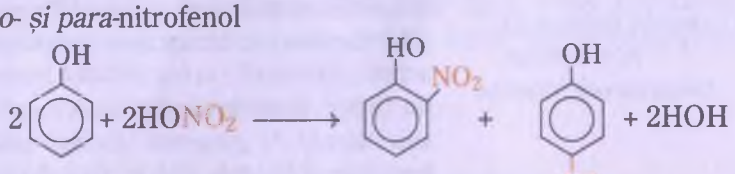
Importanță practică prezintă și nitrarea unor derivați ai hidrocarburilor aromatice. În cele ce urmează se va studia *nitrarea fenolului* și **nitrarea acidului benzoic.*

Nitrarea fenolului

Fenolul este cel mai important compus hidroxilic aromatic. Denumirea de *fenoli* atribuită compușilor hidroxilici cu grupa –OH legată de nucleul aromatic, s-a păstrat prin tradiție; ca și radicalul *fenil* (C_6H_5–), *fen* provine din limba greacă *(la phenain* = a lumina), cuvânt care amintește descoperirea benzenului în gazul de iluminat.

Reacția de nitrare a fenolului are loc cu formarea unor compuși diferiți, în funcție de condițiile de reacție:

- Cu acid azotic diluat, la temperatura camerei, se formează amestec de *orto-* și *para*-nitrofenol



orto-nitrofenol *para*-nitrofenol

Știai că ...

... *fenolul* a fost descoperit în 1834, fiind izolat din gudronul de cărbune; a fost numit *acid carbolic*, nume încă utilizat uneori pentru fenolul lichid ce conține 5 % apă. Începând cu anul 1841 se numește fenol.

... unii derivați ai fenolului îi utilizezi ca arome: *vanilina, eugenolul, timolul.*

Eugenolul este constituent principal al uleiului de cuișoare, prezent în scorțișoară.

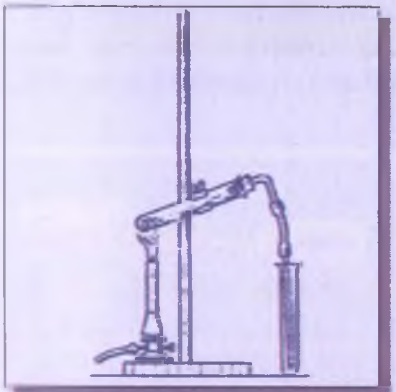
Timolul se găsește în uleiul de cimbru. Denumirea științifică a timolului este 3-metil-6-izopropilfenol.

- Reprezintă formula structurală a timolului!

Grupa hidroxil este substituent de ordinul I și orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*.

Grupa hidroxil activează nucleul aromatic, reacțiile de substituție având loc la fenol mai ușor decât la benzen.

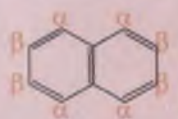
Acidul picric este un acid organic tare în comparație cu alți acizi organici.



Instalație pentru distilarea nitrofenolului

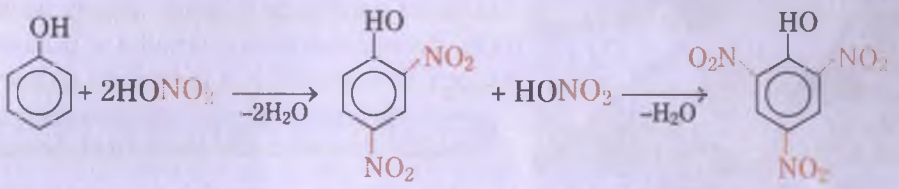
Grupa carboxil este substituent de ordinul II și orientează noul substituent în poziția *meta*.

Grupa carboxil dezactivează nucleul aromatic, reacțiile de substituție având loc mai greu decât la benzen.



Pozițiile α ale naftalinei sunt mai reactive decât β; la nitrarea directă se formează numai derivați în poziții α.

● Cu acid azotic mai concentrat se formează 2,4–dinitrofenol și 2,4,6–trinitrofenol.



2,4-dinitrofenol — 2,4,6,-trinitrofenol (acid picric)

Acidul picric este o substanță solidă de culoare galbenă, utilizat la obținerea unor coloranți, a unor explozivi și în chimia analitică.

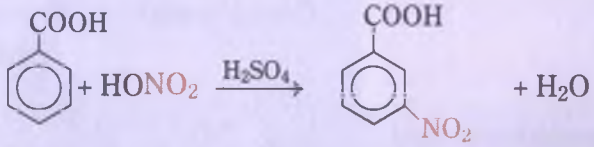
Activitate experimentală

Nitrarea fenolului

- Într-o eprubetă se introduc aprox. 1 g fenol cu câteva picături de apă, până la formarea unui lichid uleios, omogen.
- În altă eprubetă se amestecă 3mL HNO_3 conc. cu 3 mL apă (răcind sub jet de apă).
- Acidul azotic diluat (1:1) se toarnă foarte încet, , în picături, în fenol, agitând și răcind eprubeta. Reacția este violentă.
- Produsul obținut se toarnă într-un volum de apă de trei ori mai mare, se agită, se lasă să se decanteze și se trece uleiul care se separă într-o eprubetă cu apă (cu pipeta), pentru a doua spălare.
- Amestecul se introduce într-o eprubetă mai largă, prevăzută cu un tub recurbat (fig. alăturată).
- Eprubeta se fixează într-un stativ, se adaugă aprox. 3 mL apă și o bucățică de piatră ponce.
- Amestecul se încălzește cu atenție la flacăra unui bec de gaz; în eprubeta de colectare va distila un lichid tulbure, cu miros de migdale amare (ortonitrofenolul), ce se separă la răcire sub forma unor cristale aciculare galbene și ușor fuzibile.

*Nitrarea acidului benzoic

Nitrarea acidului benzoic are loc cu formarea acidului *meta*-nitrobenzoic; reacția are loc în condiții mai energice decât în cazul benzenului.



acid benzoic — acid *meta*-nitrobenzoic

Importanța reacției de nitrare

Reacția de nitrare prezintă aplicații deosebite în special pentru compușii rezultați prin nitrarea sistemelor aromatice. Astfel, *nitroben-*

Coloranți

zenul, un lichid uleios, galben-deschis, se utilizează *ca intermediar în industria medicamentelor și a coloranților,* în industria parfumurilor, datorită mirosului specific de migdale amare, pentru sinteza anilinei (amină aromatică). Polinitroderivații aromatici se utilizează, datorită conținutului mare de oxigen, ca explozivi atât în scopuri militare cât și în scopuri pașnice.

Activitatea individuală 7

1. Prin nitrarea succesivă a benzenului se obține *meta*-dinitrobenzen. Dacă se introduc în reacție 0,5 moli benzen și 1,4 moli HNO_3 și s-au obținut 0,4 moli *meta*dinitrobenzen, calculează: a. randamentul reacției; b. procentul molar de benzen reacționat.

*2. La nitrarea fenolului se separă un amestec de mono- și trinitrofenol cu un conținut în azot de 17,25%. Calculează raportul molar mononitrofenol: trinitrofenol.

*3. La nitrarea acidului benzoic rezultă un amestec cu masa de 1029 g format din acid *m*-nitrobenzoic și *m, m'*-dinitrobenzoic. Randamentul de transformare al acidului benzoic în acid *m*-nitrobenzoic este 90%. Calculează: a. masa de acid *m, m'*-dinitrobenzoic; b. numărul de moli de acid azotic consumat.

R – SO_3H
acid sulfonic alifatic

Ar – SO_3H
acid sulfonic aromatic

*REACȚII DE SULFONARE

***Reacția de sulfonare** reprezintă procesul chimic prin intermediul căruia se introduc în molecula unui compus organic una sau mai multe grupe sulfonice (–SO_3H).*

Sulfonarea se realizează, în general, prin acțiunea acidului sulfuric oleum, ce conține 5–20% SO_3 liber, asupra hidrocarburilor sau a derivaților acestora. Compușii organici cu grupe sulfonice se numesc *acizi sulfonici.*

Acizii sulfonici sunt derivați organici ai acidului sulfuric; ei derivă, formal, prin înlocuirea grupei – OH din HO – SO_3H (acidul sulfuric) cu un radical organic.

Acizii sulfonici sunt acizi tari comparativ cu ceilalți acizi organici.

Acizii sulfonici prezintă proprietățile caracteristice acizilor minerali:

- ionizarea în soluții apoase
- reacții cu metale, oxizi metalici, baze
- reacții cu săruri ale acizilor mai slabi

Acidul benzensulfonic, fiind un acid tare, este puternic ionizat în soluții apoase:

$C_6H_5 – SO_3H + H_2O \rightarrow C_6H_5SO_3^- + H_3O^+$

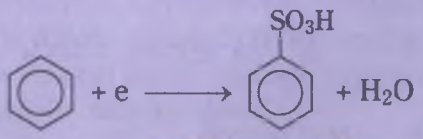
anion benzensulfonat

Amintește-ți!

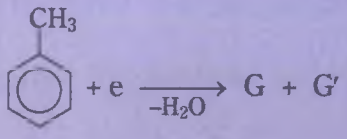
În clasa a X-a ai studiat reacția de sulfonare, la proprietățile chimice ale arenelor.

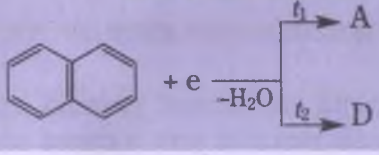
*Activitatea individuală 8

1. Completează ecuațiile reacțiilor chimice:

a. 

acid benzensulfonic

b. 

c. 

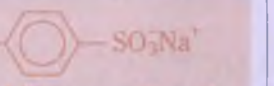
$t_1 < t_2$

Amintește-ți!

În clasa a X-a ai studiat noțiuni referitoare la *detergenți*. Clasificând detergenții (anionici, cationici, neionici) ai aflat că din categoria sărurilor utilizate pentru obținerea detergenților anionici fac parte:

$R-SO_3^-Na^+$

- alchilsulfonați de sodiu, cu 12–18 atomi de carbon



- alchilbenzensulfonați de sodiu, cu 14–18 atomi de carbon.

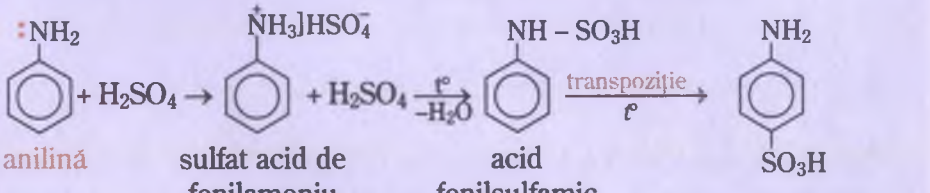
Detergenți

Detergenții anionici, spre deosebire de săpunuri, formează săruri de calciu, magneziu solubile în apă și astfel, pot fi folosiți și în apele dure sau în soluții acide; se utilizează în spălătorii, la spălarea manuală a vaselor, având proprietăți de curățare excelente și o bună capacitate de spumare. Din păcate, detergenții anionici nu sunt biodegradabili, afectând flora și fauna apelor în care ajung.

2. Utilizând cunoștințele dobândite în anii anteriori, scrie ecuațiile reacțiilor chimice ale acidului benzensulfonic cu: a. Zn; b. NaOH; c. Na_2CO_3; d. CH_3COOK.
3. Utilizând cunoștințele dobândite în clasa a X-a, indică câteva aplicații practice ale acizilor sulfonici ai sistemelor aromatice.

*Sulfonarea anilinei

Anilina (fenilamina) este cea mai importantă amină aromatică primară. Prin tratarea anilinei cu acidul sulfuric, are loc într-o primă etapă, *o reacție de neutralizare* (reacție exotermă, ca orice neutralizare acid-bază) cu formarea sulfatului de anilină. Prin încălzirea sulfatului de anilină, timp mai îndelungat (2–4 ore) se obține *acidul sulfanilic* (acid *p*-aminobenzen sulfonic). Intermediar, în această reacție, se formează acidul fenilsulfamic care, la 100°C, trece în amestecul de acizi *orto* și *para*–aminobenzensulfonici; la timp îndelungat de încălzire se obține compusul cel mai stabil din punct de vedere termodinamic — acidul sulfanilic:



anilină — sulfat acid de fenilamoniu (sulfat de anilină) — acid fenilsulfamic — acid *p*-aminobenzensulfonic (acid sulfanilic)

Acidul sulfanilic este un intermediar important, utilizat în industria coloranților.

Importanța reacției de sulfonare

Produșii reacțiilor de sulfonare au aplicații importante, atât pentru faptul că sunt intermediari în alte sinteze organice, cât și pentru utilizările practice ale compușilor rezultați. Astfel, acizii sulfonici se utilizează pentru:

- obținerea fenolilor/naftolilor
- industria coloranților
- obținerea detergenților

Activitatea individuală 9

1. Indică denumirile științifice ale sărurilor precizate, utilizate ca detergenți:
   a. $CH_3-(CH_2)_{\overline{10}}CH_2-SO_3^-Na^+$

   b. $CH_3-(CH_2)_9-C_6H_4-SO_3^-Na^+$

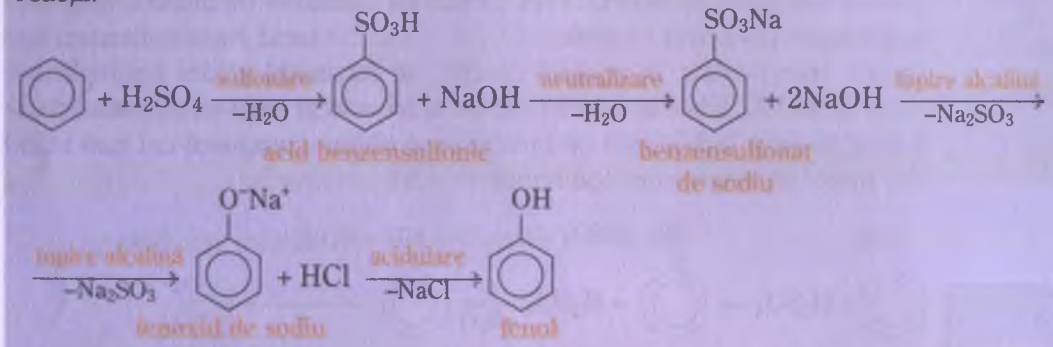
2. Calculează numărul atomilor de carbon din detergentul anionic de tip alchilsulfonat de sodiu ce conține 10,66%S.

3. Prin sulfonarea benzenului se obține, în anumite condiții, un amestec organic ce conține acid benzensulfonic : acid *meta*benzendisulfonic : benzen nereacționat în raportul molar 8 : 1 : 1. Calculează:

a. Conversia utilă, conversia totală și randamentul. b. Masa de H_2SO_4 100% necesară pentru a obține 1502 kg amestec de acizi sulfonici, știind că concentrația acidului sulfuric rezidual nu trebuie să scadă sub 70%.

4. Pentru obținerea acidului sulfanilic se utilizează 10 mL anilină (ρ = 0,9 g/cm^3) și soluție de acid sulfuric 98% în exces. Calculează: a. masa de acid sulfanilic obținută, știind că în urma operațiilor de filtrare, spălare și purificare se pierd 20% din substanța obținută; b. masa soluției de acid sulfuric necesară, dacă se folosește un exces de 10% față de cantitatea necesară teoretică;

5. Se obține fenol pornind de la benzen, utilizând *metoda topirii alcaline*, prin următoarea succesiune de reacții:



a. Calculează masa de fenol obținută din 5 tone de benzen de puritate 78%, considerând randamentul fiecărei transformări de 80%; b. Calculează masa de fenol obținută din cele 5 t benzen 78%, considerând că randamentul global al transformării este 80%. Compară rezultatele. c. Metoda topirii alcaline este una din cele mai vechi metode de obținere a fenolilor; în prezent, metoda se aplică în special pentru obținerea *naftolilor*. Scrie succesiunea ecuațiilor pentru obținerea α-naftolului pornind de la naftalină.

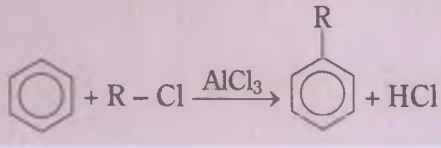
REACȚII DE ALCHILARE

Reacția de alchilare *reprezintă procesul chimic prin care se introduc în molecula unui compus organic unul sau mai mulți* ***radicali alchil,*** *R (prin substituirea atomilor de H din hidrocarburi sau derivați ai acestora).*

Alchilarea se realizează, în principal, prin următoarele căi:

Substituirea unui atom de hidrogen de la alt atom decât cel de carbon, de la azot sau de la oxigen, precum: alchilarea aminelor sau a compușilor hidroxilici.

Substituirea unui atom de hidrogen de la un atom de carbon din nucleul aromatic — alchilarea Friedel-Crafts, ce reprezintă procesul de alchilare a arenelor cu halogenuri de alchil sau alchene, în prezența $AlCl_3$.



Friedel și Crafts au descoperit în 1877, proprietatea clorurii de aluminiu de a cataliza reacția benzenului (sau a altor arene) cu derivați halogenați.

În industrie, se folosesc în locul derivaților halogenați alchene în prezența $AlCl_3$ și a urmelor de apă; de fapt, are loc tot *o reacție de alchilare*, în prezența compusului halogenat, care se formează în mediul de reacție:

$AlCl_3 + 3HOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$

$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow H_3C - CH_2 - Cl$

Polistirenul $-(CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}})_n-$

este un polimer utilizat pentru confecționarea ambalajelor fragile, izolator pentru pereți, rezervoare, izolator termic ș.a.

Polistirenul expandat se utilizează pentru izolarea pereților

Cumen

fenol — acetonă — cauciuc sintetic

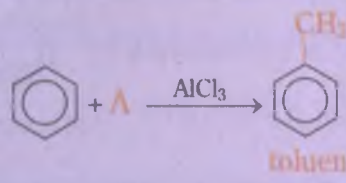
La alchilarea benzenului cu propenă se utilizează frecvent H_2SO_4 drept catalizator, în locul $AlCl_3$.

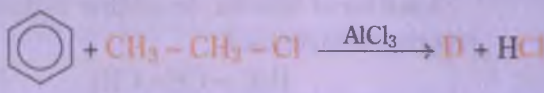
Amintește-ți!

În clasa a X-a, la studiul arenelor ai aflat despre alchilarea Friedel Crafts — procesul chimic prin care atomi de hidrogen din moleculele arenelor se substituie cu radicali alchil.

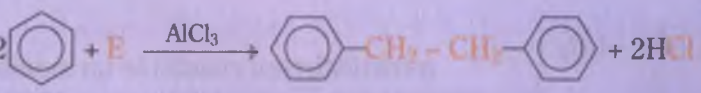
Activitatea individuală 10

1. Completează ecuațiile reacțiilor chimice:

a. 

b. 

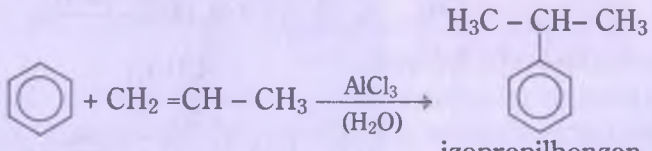
c.

d. 

*2. Prin dehidrogenarea compusului D *(reacție de eliminare)* se obține stirenul, compus cu importanță deosebită, utilizat pentru obținerea *polistirenului* și a *cauciucului sintetic*. Scrie ecuația reacției de dehidrogenare.

Alchilarea benzenului cu propenă

Alchilarea benzenului cu propenă reprezintă un proces chimic principal al industriei chimice organice, deoarece produsul rezultat — izopropilbenzenul, numit uzual *cumen*, este un intermediar important pentru obținerea altor compuși organici.

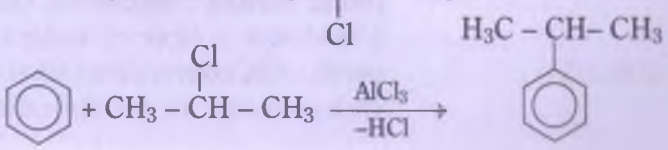


izopropilbenzen (cumen)

Catalizatorul, $AlCl_3$, formează cu urmele de apă HCl necesar pentru obținerea compusului halogenat:

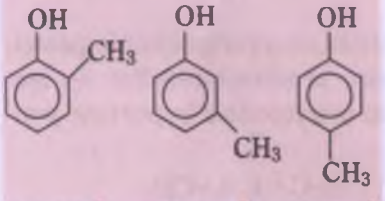
$AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$

$CH_2 = CH - CH_3 + HCl \rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} - CH_3$



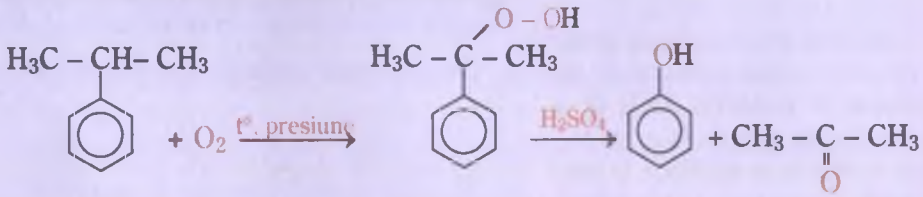
$H_2C = CH - CH = CH_2$
butadiena

Fenolii proveniți de la toluen sunt cunoscuți sub numele de crezoli.



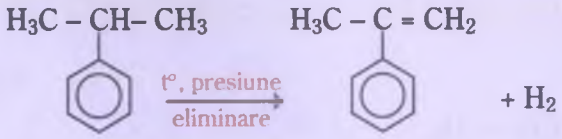
Cumenul este folosit în industria chimică pentru a obține:
- fenol
- acetonă (propanonă, dimetilcetonă)
- cauciuc sintetic

*Fenolul și acetona se obțin din cumen în urma unui proces de oxidare a izopropilbenzenului — *autooxidare*:



izopropilbenzen — hidroperoxid de cumen — fenol — acetonă

Cauciucul sintetic se obține utilizând produsul de dehidrogenare al izopropilbenzenului.

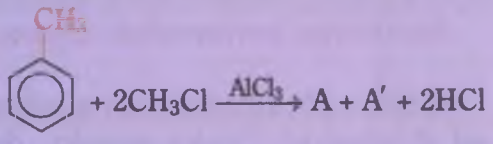


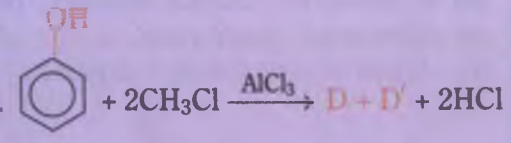
izopropilbenzen — α-metilstiren

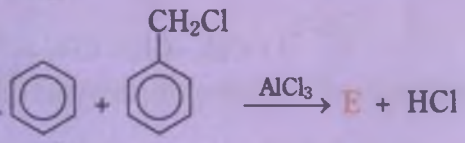
α-metilstirenul constituie un monomer important, alături de butadienă, în obținerea cauciucului Carom 1500.

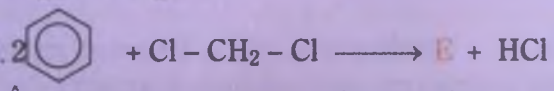
*Activitatea individuală 10

1. Completează ecuațiile reacțiilor:

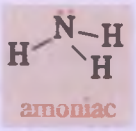








2. În procesul de alchilare a benzenului cu etenă, se obține un amestec ce conține benzen nereacționat, etil-, dietil- și trietilbenzen în raportul molar benzen : etilbenzen : dietilbenzen : trietilbenzen egal cu 6:4:1:1. Calculează: a. raportul molar benzen: etenă la începutul reacției; b. conversia utilă, conversia totală și randamentul; c. masa (kg) de etilbenzen care se obține, în condițiile date, din 1560 kg benzen.


amoniac

$R-\ddot{N}H_2$ amină primară

$R-\ddot{N}H-R'$ amină secundară

$R-\ddot{N}(R')-R''$ amină terțiară

$R_4N]X$ sare cuaternară de amoniu

$A: + B \rightarrow A:B$
legătură coordinativă

Amoniacul se poate alchila și prin reacția cu compuși dihalogenați, rezultând *diamine:*

$$CH_2(Br)-CH_2(Br) + 4NH_3 \rightarrow CH_2(NH_2)-CH_2(NH_2) + 2NH_4Br$$

August Wilhelm von Hofmann (1818–1892) este renumit pentru activitatea legată de compușii cu azot, în special pentru studiul coloranților.

*Alchilarea aminelor (Alchilare Hofmann)

Atât amoniacul cât și aminele au un dublet de electroni neparticipant la azot și pot lega coordinativ radicali hidrocarbonați proveniți din compuși halogenați, sulfați de alchil, alcooli ș.a.

În prima etapă se formează o halogenură de alchilamoniu (sare ionizată) prin coordinarea radicalului hidrocarbonat.

$$\ddot{N}H_3 + CH_3-CH_2-I \rightarrow CH_3-CH_2-\dot{N}H_3]I^-$$
iodură de etilamoniu

Sarea de amoniu rezultată formează în exces de amoniac amina corespunzătoare:

$$CH_3-CH_2-\dot{N}H_3]I^- + \ddot{N}H_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\ddot{N}H_2 + \dot{N}H_4I^-$$
etilamină

În continuare, amina poate lega, prin intermediul dubletului de electroni, alți radicali hidrocarbonați.

$$CH_3-CH_2-\ddot{N}H_2 + CH_3-CH_2I \rightarrow (CH_3-CH_2)_2\dot{N}H_2]I^-$$
iodură de dietilamoniu

Sarea de amoniu formează, în exces de amoniac, amina corespunzătoare:

$$(CH_3-CH_2)_2\dot{N}H_2]I^- + \ddot{N}H_3 \rightarrow (CH_3-CH_2)_2\ddot{N}H + \dot{N}H_4I^-$$
dietilamina

Prin aceleași transformări amina secundară se transformă în amină terțiară:

$$(CH_3-CH_2)_2\ddot{N}H + CH_3-CH_2I \rightarrow (CH_3-CH_2)_3\dot{N}H]I^-$$
iodură de trietilamoniu

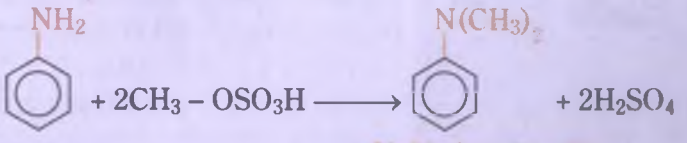
$$(CH_3-CH_2)_3\dot{N}H]I^- + \ddot{N}H_3 \rightarrow (CH_3-CH_2)_3\ddot{N} + \dot{N}H_4I^-$$
trietilamina

În cele din urmă, în exces de compus halogenat, amina terțiară se transformă în sare cuaternară de amoniu prin coordinarea radicalului hidrocarbonat.

$$(CH_3-CH_2)_3\ddot{N} + CH_3-CH_2I \rightarrow (CH_3-CH_2)_4\dot{N}]I^-$$
iodură de tetraetilamoniu

În procesul de alchilare a amoniacului și aminelor cu derivați halogenați se obține un amestec de amine primare, secundare, terțiare și săruri cuaternare de amoniu.

Ca agent de alchilare, în locul compușilor halogenați se pot utiliza sulfați de alchil, neutri sau acizi; astfel N, N-dimetilanilina (utilizată pentru obținerea coloranților) se obține prin alchilarea anilinei cu sulfat acid de metil.

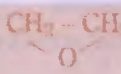


N, N–dimetilanilina

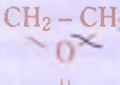
Întrucât prin alchilarea directă a amoniacului se obține un amestec de amine primare, secundare, terțiare și săruri cuaternare de amoniu, valoarea preparativă a metodei este limitată.

Activitatea individuală 12

Prin alchilarea amoniacului cu derivați halogenați se obține *un amestec de amine primare, secundare, terțiare și săruri cuaternare de amoniu.* Precizează care este produsul majoritar ce se formează prin alchilarea amoniacului cu bromometan, dacă:
a. amoniacul este în exces;
b. compusul halogenat este în exces.

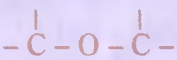


Oxidul de etenă (etilenoxid, epoxietan) este cel mai simplu eter ciclic; el este un gaz (p.f. 12°C) inflamabil și exploziv, solubil în apă și solvenți organici.



$-CH_2-CH_2-O-$
etoxi

$-(CH_2-CH_2-O)_n-$
polietoxi



legătură eterică

Detergenții ionici au fost înlocuiți treptat cu detergenți neionici care au putere de spălare mai mare și totodată sunt biodegradabili

*Alchilări cu oxid de etenă

Produșii unor reacții de alchilare cu oxid de etenă prezintă interes practic în industria detergenților, întrucât aceștia au proprietăți tensioactive.

Oxidul de etenă prezintă reactivitate chimică mare datorită ciclului de trei atomi, puternic tensionat; datorită stabilității reduse participă ușor la reacțiile chimice prin care se deschide ciclul.

Oxidul de etenă este folosit ca agent de alchilare al unor substanțe ce prezintă grupe – O –H, > N– H ș.a.). În reacțiile în care participă oxidul de etenă, se desface ciclul și se introduc grupe etoxi, $-CH_2-CH_2-O-$ într-o altă moleculă; astfel de reacții se numesc reacții de etoxilare, sau etoxilări și în situația introducerii mai multor grupe au loc polietoxilări.

● Alchilarea alcoolilor decurge cu formarea unui hidroxi-eter sau hidroxi-polieter.

$$R-CH_2-O-H + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \underset{\text{hidroxi-eter}}{R-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-H}$$

$$R-CH_2-O-H + n\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \underset{\text{hidroxi-polieter}}{R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H}$$

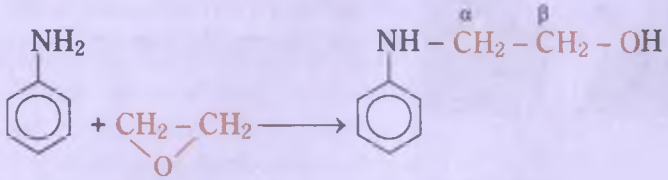
● Alchilarea amoniacului duce la formarea unor produși de alchilare ce diferă prin raportul molar amoniac: oxid de etenă

$$NH_3 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \underset{\text{etanolamină}}{NH_2-CH_2-CH_2-OH}$$

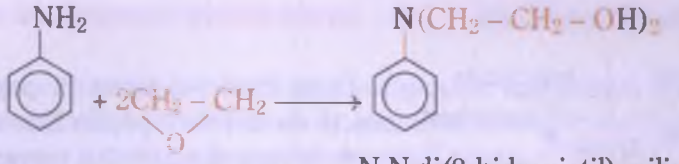
$$NH_3 + 2\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \underset{\text{dietanolamină}}{NH(CH_2-CH_2-OH)_2}$$

$$NH_3 + 3\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \rightarrow \underset{\text{trietanolamină}}{N(CH_2-CH_2-OH)_3}$$

● Alchilarea aminelor primare are loc cu formarea unor produși mono- și dialchilați; de exemplu, la alchilarea anilinei cu oxid de etenă se formează:



N-β-hidroxietilanilina



N,N-di(β-hidroxietil)anilina

Amintește-ți!

În clasa a X-a, ai studiat despre agenți tensioactivi – săpunuri și detergenți –

Din categoria compușilor polietoxilați fac parte agenții activi de suprafață neionici; aceștia sunt substanțe care micșorează tensiunea superficială a lichidelor (a apei) și în consecință se *mărește puterea de udare, spumare, emulsionare și spălare.*

Agenții activi de suprafață se clasifică în funcție de:

- proprietăți și utilizări, în: agenți de spălare (detergenți), agenți de dispersie, agenți de spumare ș.a.;
- capacitatea de ionizare, în: ionici (cationici, anionici, amfolitici) și neionici.

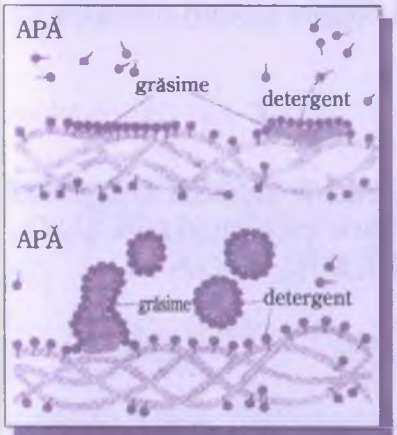
Detergenții neionici au grupa polară alcătuită din atomii de oxigen ce provin din *grupele etoxi* $-(CH_2-CH_2-O)-$ și din grupa $-OH$ marginală (hidroxipolieteri).

$$R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-O-H \qquad n = 10-12$$

Detergenții neionici neavând sarcină electrică, acțiunea de curățire a acestor compuși este independentă de *p*H-ul soluției sau de prezența altor ioni. Acești detergenți nu formează multă spumă (sunt utilizați în mașinile automate) și sunt biodegradabili pe cale enzimatică.

Pentru obținerea agenților activi de suprafață se utilizează ca materii prime ce se supun etoxilării: *alcooli, acizi grași, grăsimi, amine, alchilfenoli ș.a.*

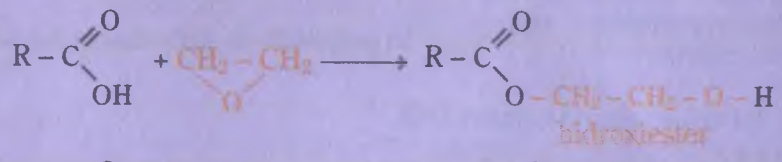
Detergenții care conțin în molecula lor catene liniare sunt *biodegradabili* (degradați de enzimele produse de microorganisme); cei care au catene ramificate nu sunt biodegradabili.



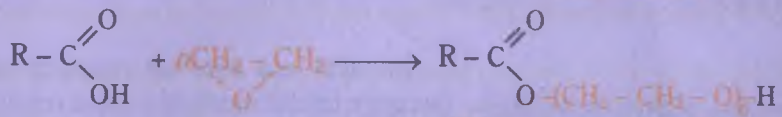
Acțiunea de spălare a detergenților

***Activitatea individuală 13**

1. a. Asemănător alcoolilor poate avea loc și etoxilarea acizilor carboxilici:



hidroxiester



hidroxiester polietoxilat

Scrie ecuația reacției acidului acetic cu oxid de etenă în raport molar 1:1 și în raport molar 1:10. Calculează masa de oxid de etenă care reacționează cu 600 kg acid acetic dacă se obține un amestec de reacție ce conține hidroxiester și hidroxiester polietoxilat în raport molar 1:5.

b. Ce masă de hidroxiester și hidroxiester polietoxilat se obține dacă randamentul global este 80%?

2. Alchilarea alcoolilor sau fenolilor pentru obținerea eterilor se realizează prin reacția alcoxizilor sau fenoxizilor cu derivați halogenați. De exemplu, fenilmetileterul (anisolul) se obține din reacția

$$C_6H_5O^-Na^+ + CH_3-I \rightarrow C_6H_5-O-CH_3 + NaI$$

fenoxid de sodiu — fenilmetileter (anisol)

Calculează volumul de metan (c.n.), utilizat ca singura sursă de materie organică, pentru a obține 540 g anisol, la un randament global de 60%.

Importanța reacției de alchilare

După cum s-a văzut în paginile anterioare, compușii obținuți prin reacții de alchilare prezintă numeroase aplicații, atât ca:

- intermediari pentru numeroase sinteze organice;
- produși cu utilizări practice deosebite.

***Activitatea individuală 14**

1. Analizează procese chimice prezentate în reacțiile de alchilare și precizează:

- principalele utilizări ale produșilor de alchilare rezultați;
- intermediarii obținuți la alchilare, utilizați pentru alte procese chimice.

***2.** Utilizând diverse surse de informare (cărți, reviste, dicționare, internet) indică principalii detergenți neionici pe care îi folosim curent și care fac parte din categoria compușilor etoxilați.

REACȚII DE HIDROLIZĂ

Reacția de hidroliză se întâlnește la un număr mare de clase de compuși organici:

- derivați halogenați;
- derivați funcționali ai acizilor carboxilici (esteri, cloruri acide, anhidride acide, amide, nitrili);
- compuși cu importanță biologică (proteine, zaharide, grăsimi ș.a.)

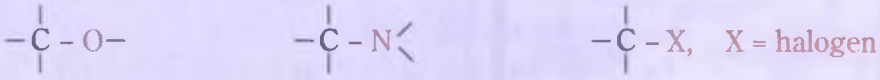
Catalizatorii sunt substanțe care adăugate reacțiilor chimice măresc viteza de reacție.

Enzimele sunt catalizatorii proceselor biochimice.

Reacția de hidroliză reprezintă procesul chimic care are loc în prezența apei (hydro = apă, lysis = desfacere); în cele mai multe situații, o grupă funcțională este înlocuită cu grupa hidroxil (–OH).

Caracteristica principală a reacției de hidroliză constă în prezența unei mari cantități de apă, ca agent de hidroliză, în mediu acid sau bazic.

În procesele de hidroliză au loc scindări ale unor legături eterogene ca:



Întrucât *apa este un reactant slab,* reacția de hidroliză necatalizată decurge foarte încet; din acest motiv se folosesc *catalizatori acizi* (H_2SO_4, HCl, HBr ș.a.) sau *catalizatori bazici* (NaOH, KOH, Na_2CO_3 ș.a.).

Marea majoritate a reacțiilor de hidroliză sunt reacții de substituție.

La reacțiile de hidroliză participă diferite clase de compuși organici, precum: compuși halogenați, esteri, amide, cloruri acide, nitrili ș.a.

O importanță deosebită o reprezintă reacția de hidroliză a compușilor cu importanță biologică (proteine, zaharide, grăsimi). Astfel, la capitolul destinat acestor compuși vei studia despre hidroliza enzimatică a grăsimilor, proteinelor, amidonului.

În cele ce urmează vor fi prezentate câteva *reacții de hidroliză ale compușilor halogenați.*

*Hidroliza compușilor halogenați

După cum s-a văzut la *clasificarea compușilor halogenați,* unul dintre criteriile de clasificare se referă la *numărul atomilor de halogen;* în funcție de acest criteriu, compușii halogenați sunt:

- compuși monohalogenați;
- compuși polihalogenați (di–, tri–,....).

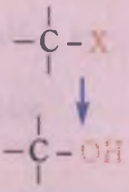
Reacția de hidroliză a compușilor halogenați are loc prin *încălzirea compușilor halogenați cu soluții apoase ale bazelor tari* (NaOH), cu *rol catalitic.*

- Compușii monohalogenați formează prin hidroliză alcooli.

$$R-X + HOH \xrightarrow{NaOH} R-OH + HX$$

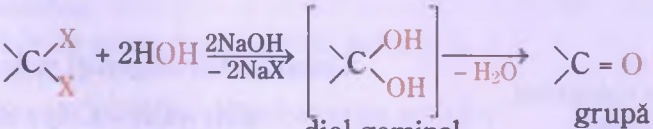
$$CH_3-CH_2-Cl + HOH \xrightarrow{NaOH} CH_3-CH_2-OH + NaCl$$

cloroetan (clorură de etil) — etanol (alcool etilic)

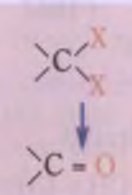


Hidroliza compușilor monohalogenați reprezintă o metodă pentru obținerea alcoolilor.

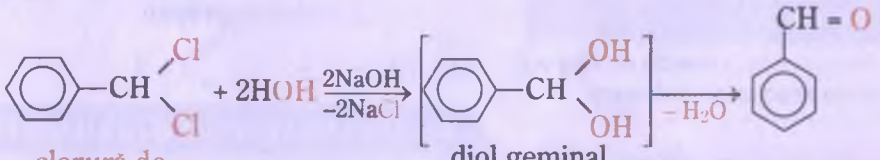
- Compușii dihalogenați geminali formează prin hidroliză compuși carbonilici; intermediar se obțin dioli geminali instabili.



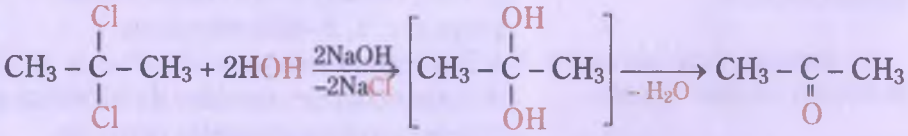
diol geminal instabil — grupă carbonil



Hidroliza clorurii de benziliden reprezintă o metodă industrială pentru obținerea benzaldehidei.



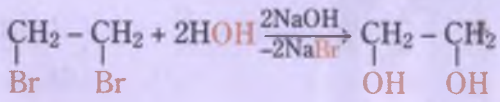
clorură de benziliden — diol geminal instabil — benzaldehidă



2,2-dicloropropan — diol geminal instabil — propanonă (acetonă)

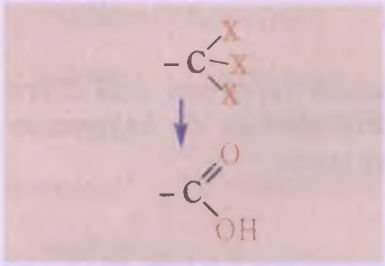
Migdalele amare conțin benzaldehidă

Compușii dihalogenați vicinali formează prin hidroliză dioli:



1, 2 – dibromoetan — etandiol (etilenglicol)

- Compușii trihalogenați geminali formează prin hidroliză compuși (acizi) carboxilici.



triol geminal instabil — grupă carboxil

1,1,1-tricloroetan — triol geminal instabil — acid etanoic (acid acetic)

Reacția de hidroliză se utilizează în *analiza chimică* pentru *identificarea naturii atomului de halogen*, folosind soluție apoasă de azotat de argint, $AgNO_3$.

$AgNO_3 + X^- \rightarrow AgX\downarrow + NO_3^-$

ion halogenură

AlCl (s) – alb
AgBr (s) – slab-gălbui
AgI (s) – galben

De fapt, în urma acestei reacții se obțin sărurile de sodiu ale acizilor carboxilici, din cauza reacției de neutralizare ce are loc între acidul carboxilic și soluția bazei alcaline utilizate.

acetat de sodiu

Compușii trihalogenați vicinali formează prin hidroliză trioli:

1,2,3-tricloropropan — 1,2,3-propantriol (glicerol, glicerină)

Atenție!

Nu confunda reacția de hidroliză cu reacția de hidratare.

Hidratarea reprezintă procesul chimic de adiție a apei la legături multiple.

De exemplu prin hidratarea alchenelor se obțin alcooli:

Preparate anatomice conservate în formol

Activitatea individuală 15

1. Se consideră compușii halogenați care au denumirile:
a. clorometan; b. 1,1-dibromoetan; c. 2-cloropropan; d. 1,1,1-tricloropropan; e. 1, 3 –dicloropropan.
- Reprezintă formulele structurale ale compușilor indicați.
- Scrie ecuațiile reacțiilor de hidroliză ale compușilor a–e precizând și denumirea substanțelor rezultate.

2. Indică structurile și denumirile compușilor clorurați care prin hidroliză formează substanțele:

a. ; b. ; c. ; d. .

- Denumește compușii notați cu literele a–d.

3. Formolul este o soluție de formaldehidă (CH_2O) cu concentrația 40%, utilizată pentru conservarea preparatelor anatomice (figura alăturată). Calculează masa de formol obținută prin hidroliza a 34 kg diclorometan, dacă randamentul reacției este 80%.

4. Se supun hidrolizei 118,8 g amestec echimolecular ce conține cloroetan, 1,2-dicloroetan, 1,1-dicloroetan și 1,1,1-tricloroetan. Calculează volumul soluției de NaOH 0,1 M necesar pentru hidroliza totală a amestecului.

5. În procesul de hidroliză se desfac și legături $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$. Scrie ecuația de hidroliză a oxidului de etenă și calculează masa soluției diolului format cu concentrația 60%, dacă se utilizează 880 kg oxid de etenă de puritate 80%.

Amintește-ți!

În clasa a X-a, la studiul grăsimilor, ai aflat că prin hidroliza bazică a acestora se obțin săpunuri.

Grăsimile sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași – trigliceride. Care sunt caracteristicile acizilor grași?

$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$
acid palmitic

$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
acid stearic

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
acid oleic

Acizi grași frecvent întâlniți

Obținerea săpunului

Importanța reacției de hidroliză

Ținând cont de faptul că la reacția de hidroliză participă diferite clase de compuși organici, *aplicațiile practice ale acestui tip de reacție* sunt foarte numeroase. Astfel, după cum s-a văzut anterior, la hidroliza compușilor halogenați se obțin clase importante de compuși organici cu oxigen: alcooli, compuși carbonilici, acizi carboxilici.

De asemenea, *derivații funcționali ai acizilor carboxilici* (esteri, cloruri acide, anhidride acide, amide, nitrili) refac prin *hidroliză acidul carboxilic* de la care provin.

De exemplu, hidroliza esterilor poate avea loc:

- *în cataliză acidă* — proces reversibil, cu formarea acidului și alcoolului corespunzător;

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' + H-OH \overset{H^+,t^\circ}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + R'-OH$$

acid carboxilic — alcool

- *în cataliză bazică* — proces ireversibil, cu formarea sării acidului și a alcoolului corespunzător:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R' + NaOH \xrightarrow{HOH} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-Na^+ + R'-OH$$

Hidroliza bazică a grăsimilor reprezintă o aplicație practică importantă a reacției de hidroliză; grăsimile sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași, *trigliceride*. Prin hidroliza bazică a acestora se obțin, alături de glicerină, săpunurile.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH-O-CO-R' \\ | \\ CH_2-O-CO-R'' \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} R-COO^-Na^+ \\ R'-COO^-Na^+ \\ R''-COO^-Na^+ \end{array}$$

grăsime — glicerină — săruri ale acizilor grași (săpunuri)

Deoarece sărurile acizilor grași se utilizează ca *săpunuri*, hidroliza bazică a grăsimilor s-a numit saponificare.

Reacția de hidroliză prezintă importanță deosebită și în procesele biochimice care se petrec în organismele vii. Astfel, în clasa a X-a ai aflat

că zaharidele, proteinele și grăsimile sunt compuși organici cu acțiune biologică fără de care viața nu ar exista. Acești compuși se formează în urma unor reacții de policondensare, iar prin *reacții de hidroliză* refac substanțele din care provin.

Care sunt produșii hidrolizei acide a unei gliceride?

Enzime – catalizatori ai proceselor biochimice

De exemplu, amidonul (o polizaharidă) are un rol deosebit de important în alimentația omului și a animalelor, întrucât prin *hidroliza enzimatică* formează *glucoza*, utilizată ca sursă de energie necesară proceselor vitale; excesul de glucoză se transformă în *glicogen* (polizaharidă de rezervă pentru om și animale).

Enumeră principalele plante ce au conținut bogat în amidon!

$$\text{amidon} \xrightarrow[\text{enzime}]{H_2O} \text{glucoză} \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O + \text{energie}$$

$$\text{glucoză} \rightarrow \text{glicogen}$$

Pe parcursul studiului chimiei din acest an vei afla și despre importanța altor reacții de hidroliză.

Reacția de diazotare a fost descoperită în anul 1858 de chimistul P. Griess (1828–1888)

*REACȚII DE DIAZOTARE

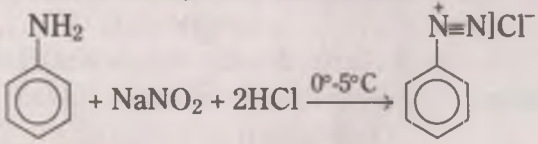
Reacția de diazotare reprezintă procesul chimic prin care se formează sare de diazoniu $[Ar-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-$ din amine primare aromatice ($Ar-NH_2$).

Reacția de diazotare reprezintă un proces chimic de bază pentru o categorie de substanțe mult utilizate — coloranții azoici.

Aminele aromatice primare formează în reacție cu acidul azotos, HNO_2, în prezența hidracizilor, săruri de diazoniu:

$$Ar-NH_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow \underset{\text{sare de diazoniu}}{Ar-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^-} + 2H_2O$$

Acidul azotos se obține în mediu dintr-o sare a sa (azotit de sodiu)

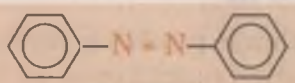


anilină — clorură de bezendiazoniu

Dintre sărurile de diazoniu, cea mai importantă este clorura de benzendiazoniu, utilizată în multe sinteze organice.

Sărurile de diazoniu sunt stabile până la 5°C; nu se izolează în stare pură pentru că sunt explozive. Sărurile de diazoniu se utilizează direct din mediul de reacție în care se obțin, pentru prepararea coloranților.

Sărurile de diazoniu se utilizează în două tipuri de reacții:
- reacții cu degajare de N_2;
- reacții în care se păstrează azotul cu formarea legăturii –N = N– (reacții de cuplare)

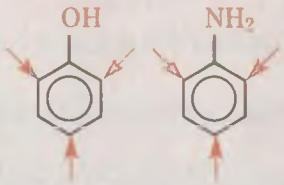


azobenzen

Culorile strălucitoare ale azoderivaților sunt datorate absorbției radiațiilor cu diferite lungimi de undă de către grupa –N=N–, cunoscută din acest motiv drept grupă cromoforă.

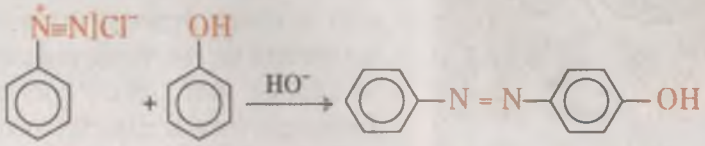
Reacțiile de cuplare sunt reacțiile sărurilor de diazoniu cu amine aromatice sau fenoli, în urma cărora se obțin azoderivați, compuși colorați, cu legătură azo (–N=N–).

Reacțiile de cuplare au loc rapid, la temperatură scăzută, rezultând compuși ce conțin două nuclee benzenice legate de o grupă azo (–N=N–), structură ce determină apariția culorii.

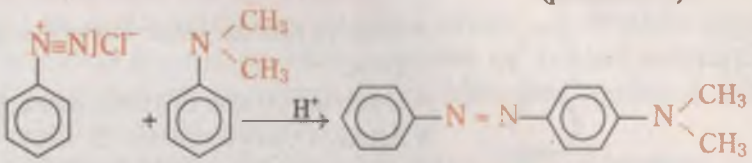


Grupele *hidroxil* și *amino* (substituenți de ordinul I) activează nucleul aromatic, reacțiile de cuplare având loc în pozițiile *orto* și *para* (preponderent). Produșii acestor reacții sunt utilizați drept *coloranți*.

Exemple:



fenol — *para* –hidroxiazobenzen (portocaliu)



N,N-dimetilanilina — *para*-N,N-dimetilaminoazobenzen

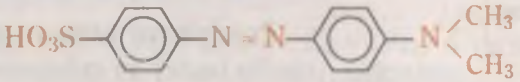
Amintește-ți!

Indicatorii acido-bazici sunt substanțe care au proprietatea de a-și schimba culoarea (deci și structura în funcție de pH-ul soluției (mediu acid sau bazic).

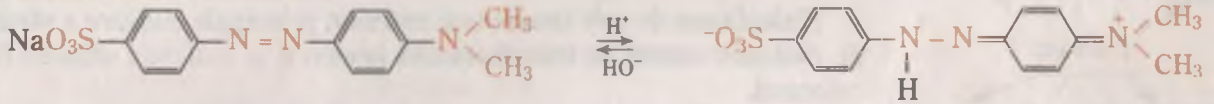
În clasele anterioare ai utilizat ca indicatori: turnesolul, fenolftaleina, metiloranjul.

Role de hârtie indicator

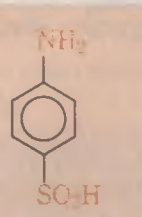
Un indicator uzual, metiloranjul se obține din reacția de cuplare a N,N,-dimetilanilinei cu sarea de diazoniu a acidului sulfanilic (acid *para*-aminobenzensulfonic); acesta are culoarea roșie în *mediu acid* și culoarea galbenă în *mediu neutru sau alcalin*:



Molecula metiloranjului are capacitatea de a-și modifica structura la variații ale concentrației ionilor de hidrogen:



forma galbenă (mediu alcalin) — forma roșie (mediu acid)



acid sulfanilic (acid *p*-aminobenzensulfonic)

Hârtia iodamidonată se utilizează pentru punerea în evidență a acidului azotos liber (colorație specifică albastră). În timpul diazotării, reacția de testare cu hârtie iodamidonată trebuie să fie negativă.

Activitate experimentală

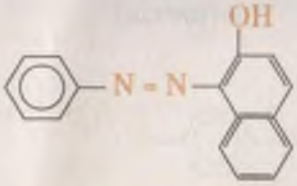
Sinteza metiloranjului

Diazotarea acidului sulfanilic (acid *p*-aminobenzensulfonic)

- Într-un balon se introduc 5 g acid sulfanilic, 2 g Na_2CO_3 solid și 50 mL apă distilată.
- Amestecul se încălzește până se obține o soluție clară și se răcește sub jet de apă rece la aprox. 10°C.
- Se adaugă o soluție formată din 2 g $NaNO_2$ dizolvat în 5 mL apă distilată.
- Amestecul format se toarnă în porțiuni mici, sub agitare continuă, într-un pahar Berzelius ce conține 5 mL HCl conc. și 30 g gheață pisată; temperatura la diazotare nu trebuie să depășească 5°C (se poate răci cu gheață în exterior).
- În timpul diazotării se verifică prezența acidului azotos liber cu hârtia iodamidonată; reacția trebuie să fie negativă.

Se obține o suspensie de cristale de diazobenzensulfonat ce va fi utilizată în continuare în procesul de cuplare.

Coloranți



1-(fenilazo) naftalen-2-ol
(roșu)

Știai că ...

... anual, la nivel mondial, se produc 600 000 t de coloranți?

Reacția sării de diazoniu cu anumite substanțe are loc cu formarea unor compuși greu de obținut pe alte căi (iodobenzen, benzonitril ș.a.).

Cuplarea sării de diazoniu a acidului sulfanilic cu N, N –dimetilanilina

- Într-o eprubetă se dizolvă 3 mL N, N–dimetilanilină și 2 mL acid acetic glacial.
- Soluția obținută se adaugă, sub agitare puternică și continuă, în soluția sării de diazoniu preparată anterior.
- Amestecul de reacție se colorează în roșu; se lasă 10 minute în repaus.
- Se adaugă, sub agitare continuă, 20 mL sol. NaOH 20%. Amestecul devine portocaliu datorită formării sării de sodiu a metiloranjului.
- Indicatorul se poate separa din mediul de reacție prin filtrare.

Cuplarea clorurii de benzendiazoniu cu β-naftol

- Dizolvă într-un pahar Berzelius aprox. 1 mL anilină în aprox. 2 mL HCl conc.
- Diluează cu apă distilată, adaugă aprox. 5 g gheață pisată.
- Adaugă câteva cristale de azotit de sodiu, agită și măsoară permanent temperatura (trebuie menținută sub 5°C).
- Verifică sfârșitul diazotării cu ajutorul hârtiei iodamidonate.
- Pune paharul într-un vas cu gheață, iar după câteva minute toarnă conținutul acestuia peste o soluție de β-naftol (0,5 g β-naftol în 5 cm^3 sol. NaOH 5%).
- Lasă amestecul aprox. 10 min. deasupra unei băi cu gheață.

Precipitatul obținut prin cuplarea sării de diazoniu cu β-naftol (în mediu bazic) au culoarea roșie.

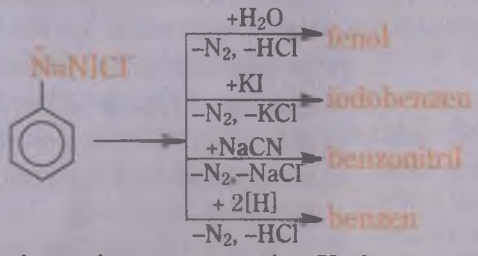
Importanța produșilor de diazotare

Ținând cont de cele prezentate anterior, principala utilizare a sărurilor de diazoniu constă în transformarea acestora în compuși utilizați drept coloranți.

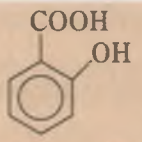
Totodată, reacția de diazotare este importantă în sinteza de laborator datorită proprietăților chimice ale sărurilor de diazoniu, care transformă aminele primare în multe clase de *compuși organici* (hidrocarburi, alcooli, fenoli, compuși halogenați, nitrili ș.a.).

Activitatea individuală 16

1. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate în următoarea schemă (reacții cu degajare de N_2).



2. O monoamină primară aromatică X, formează prin diazotare compusul Y, care prin hidroliză la cald degajă N_2 și formează compusul Z. Dacă s-au folosit 12,1 g amină X se degajă 2,24 L N_2 (c.n.).



acid salicilic
(acid 2-hidroxibenzoic)

Determină:
a. formula moleculară a aminei X;
b. formulele structurale ale compușilor X, Y, Z știind că prin oxidarea compusului Z se obține acid salicilic (acid *orto*-hidroxibenzoic);
c. reacția de cuplare dintre sarea de diazoniu Y și produsul de oxidare al compusului Z.

Ambalaje de polietilenă

REACȚII DE POLIMERIZARE

Omul, cu ingeniozitatea sa (studiind tainele *„moleculelor-gigant”)* a reușit să obțină pe cale sintetică materiale cu însușiri surprinzătoare, capabile să concureze cu succes pielea, blănurile, bumbacul, mătasea, metalele, lemnul, porțelanul ș.a.

Dacă *etena gazoasă* se încălzește la aprox. 200°C și presiune mare, se obține o masă *solidă,* mai mult sau mai puțin transparentă, ce are aceeași compoziție procentuală ca a etenei, dar cu masa moleculară mult mai mare (aprox. 50.000, față de masa etenei – 28). Acest produs numit *polietenă* este rezultatul unei reacții de *adiție repetată* numită polimerizare (limba greacă poly = numeros și meros = părți).

$$n\ H_2C = CH_2 \rightarrow -\overbrace{CH_2 - CH_2}-\overbrace{CH_2 - CH_2}-\overbrace{CH_2 - CH_2}-\overbrace{CH_2 - CH_2}- \ldots.$$

polietena (polietilena)

sau

$$n H_2C = CH_2 \rightarrow -(CH_2 - CH_2)-_n$$

grad de polimerizare — monomer — polimer

n = sute, mii

Polietena (polietilena) este un compus solid, flexibil, cu stabilitate chimică și termică ridicată; se utilizează pentru confecționarea obiectelor de uz casnic, folii, saci, acoperișuri, cabluri ș.a.

$$n = \frac{M_{polimer}}{M_{monomer}}$$

n = grad de polimerizare
$M_{polimer}$ = masa moleculară a polimerului
$M_{monomer}$ = masa moleculară a monomerului

Reacția de polimerizare** este procesul prin care mai multe molecule ale unei substanțe nesaturate **(monomer)** se unesc prin **adiție repetată,** formând un **compus macromolecular (polimer).

Polimeri
- inferiori (oligomeri) *n* = 2–10
- superiori (înalți) *n* = sute, mii

Polimeri + Aditivi chimici → Mase plastice

Dacă se adaugă polimerilor materiale auxiliare *(aditivi chimici)* se obțin *mase plastice.* Astfel de materiale sunt: *antioxidanți, plastifianți, pigmenți, materiale de umplutură, stabilizatori pentru ultraviolet* ș.a.

Polimerii cu cele mai multe aplicații practice sunt produșii de polimerizare ai monomerilor vinilici.

$$CH_2 = \underset{Z}{CH}$$

monomer vinilic

$$n\ CH_2 = \underset{Z}{CH} \rightarrow -(CH_2 - \underset{Z}{CH})-_n$$

Z = – CH_3, – C_6H_5, – Cl, – CN, –O–CO–CH_3

Atenție!

Masele plastice la încălzire ard și eliberează vapori toxici.

Principalele proprietăți ale polimerilor ce fac posibilă înlocuirea cu succes a compușilor naturali sunt:

- rezistență mare față de acțiunea agenților chimici și atmosferici;
- rezistență ridicată la rupere, îndoire, întindere;
- izolatori termici și electrici;
- insolubili în solvenți obișnuiți;
- prelucrare prin presare și turnare;
- tragere în foi și fire.

Știai că ...

... obținerea maselor plastice a început în jurul anilor 1860, după ce firma americană Phelan & Collander, care se ocupa de producerea mingiilor de biliard, a oferit un premiu de 10000 USD celui care va descoperi un substituent pentru fildeșul din care erau făcute mingiile?

În funcție de natura polimerului se disting *două tipuri de mase plastice*.

Termoplastice	Termorigide
• se prelucrează la cald, prin presare și turnare • se trag în foi și fire	• se prelucrează la rece • se întăresc la cald

Masele plastice înlocuiesc cu succes materialele clasice (unele rare și scumpe) în fabricarea articolelor tehnice, ambalajelor, articolelor textile (îmbrăcăminte, fibre) și încălțăminte, în industria constructoare de mașini, aeronautică, comunicații. În același timp, masele plastice au permis realizarea unor materiale noi, necunoscute, cu proprietăți superioare celor clasice și de neînlocuit în multe domenii de activitate. În tabelul ce urmează sunt prezentați cei mai importanți monomeri vinilici, polimerii corespunzători și utilizările lor:

Tabelul 2.3. Monomeri vinilici mai importanți și utilizările polimerilor lor

Monomer	Polimer	Utilizări
$CH_2 = CH_2$ etenă	$-(CH_2 - CH_2)-_n$ polietenă (polietilenă)	Polietena de densitate joasă se folosește pentru ambalaje, saci, folii, pungi, sticle ș.a. Polietena de densitate înaltă este utilizată pentru confecționarea obiectelor de uz casnic, a jucăriilor, țevilor, conductelor, izolatorilor electrici ș.a.
$CH_2 = CH$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad Cl$ cloroetenă (clorură de vinil)	$-(CH_2 - CH)-_n$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad Cl$ policlorură de vinil	În funcție de aditivii utilizați există: PVC rigid — folosit pentru piese la instalații sanitare, izolatori electrici, piese pentru industria constructoare de mașini, butelii, țevi ș.a. PVC flexibil — utilizat pentru îmbrăcăminte, încălțăminte (piele sintetică), discuri, covoare, pardoseli, linoleum, izolatori.
$CH_2 = CH$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad CN$ acrilonitril	$-(CH_2 - CH)-_n$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad CN$ poliacrilonitril	Poliacrilonitrilul se utilizează pentru obținerea unor fibre sintetice (PNA), covoare, țesături, obținerea cauciucului sintetic.
$CH_2 = CH$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad OCOCH_3$ acetat de vinil	$-(CH_2 - CH)-_n$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad OCO-CH_3$ poliacetat de vinil	Poliacetatul de vinil prezintă adezivitate bună față de numeroase materiale: hârtie, cauciuc, piele, sticlă. Este utilizat la obținerea adezivilor (ex.: aracet), a lacurilor, vopselelor, la apretarea textilelor.
$CH_2 = CH$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad C_6H_5$ stiren (fenileten)	$-(CH_2 - CH)-_n$ $\quad\quad\vert$ $\quad\quad C_6H_5$ polistiren	Polistirenul este folosit pentru ambalarea obiectelor fragile, izolatori pentru pereți, confecționarea unor vase, rezervoare, izolatori termici, jucării.

Masele plastice întărite cu fibră de sticlă sunt suficient de rezistente pentru a putea fi folosite la fabricarea caroseriilor.

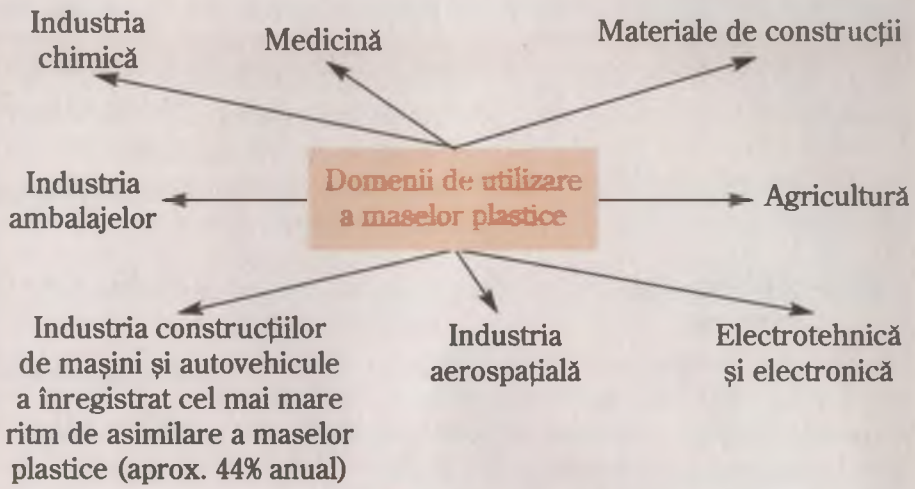
Dacă în timpul prelucrării masele plastice sunt amestecate cu gaze, se obțin spume elastice, utilizate pentru: izolarea termică a clădirilor, pentru izolarea împotriva zgomotelor, pentru ambalaje.

Polimetacrilatul de metil (stiplex, sticlă organică) este un material plastic transparent, putând fi utilizat în locul sticlei; este mai ușor de modelat decât sticla, este termorezistent și mai puțin casant.

Obiecte din cauciuc sintetic

Știai că ...

... fabricarea cauciucului sintetic a avut drept rezultat o foarte mare economie de muncă? Astfel, pentru obținerea a 100.000 de tone de cauciuc natural trebuie prelucrați aprox. 27 de milioane de arbori de cauciuc, de pe o suprafață de 120.000 de ha, consumând munca a 100.000 de oameni, timp de cinci ani. Pentru fabricarea industrială a aceleiași cantități de cauciuc sintetic, 1500 de oameni trebuie să lucreze maxim un an.



Aria largă a utilizării și răspândirii maselor plastice duce la apariția problemelor legate de distrugerea acestora. Materialele plastice nu sunt biodegradabile, de aceea nu sunt distruse de bacterii. Spre deosebire de metale, sticlă sau hârtii, reciclarea acestor polimeri sintetici nu este un proces economic, dar cercetări în acest sens se fac continuu. În prezent, cele mai multe deșeuri din materiale plastice sunt îngropate sau arse, vaporii fiind însă toxici.

*COPOLIMERIZAREA. CAUCIUCURI SINTETICE

***Copolimerizarea** reprezintă polimerizarea concomitentă a două sau mai multe tipuri de monomeri.*

$$nA + mB \rightarrow [-(A)_n-(B)_m-]_z$$

monomeri — copolimer

Nevoile din ce în ce mai mari de cauciuc au stimulat, între cele două războaie mondiale, cercetările științifice și industriale, care au culminat cu producția pe scară largă a unor compuși macromoleculari cu proprietăți asemănătoare cauciucului natural, numiți *cauciucuri sintetice.* Această categorie cuprinde grupul de *elastomeri* (polimeri sintetici ce pot fi prelucrați asemănător cauciucului natural).

Cauciucurile sintetice se obțin prin *polimerizare și copolimerizare.* Cele mai utilizate cauciucuri obținute prin polimerizare sunt:

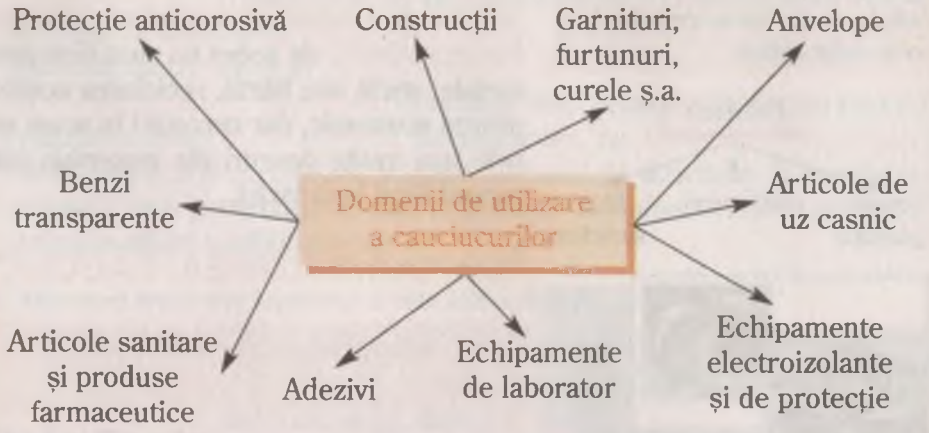
$-(CH_2 - CH = CH - CH_2)-_n$
cauciuc polibutadienic

$$-(CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH - CH_2)-_n$$
cauciuc poliizoprenic

Cei mai importanți elastomeri obținuți prin *copolimerizare* sunt *copolimerii butadienei.* În tabelul 2.4 sunt prezentate cele mai utilizate cauciucuri sintetice obținute prin copolimerizarea butadienei cu alți monomeri.

Tabelul 2.4. Cauciucuri sintetice obținute prin copolimerizare

Monomeri		Copolimeri
$H_2C = CH - CH = CH_2$ butadienă	$H_2C = CH$ | C_6H_5 stiren	$[-(CH_2 - CH = CH - CH_2)_x - (CH_2 - CH)_n]$ | C_6H_5 cauciuc butadien-stirenic (Carom 35)
	$H_2C = C$ | CH_3 | C_6H_5 α-metilstiren	$[-(CH_2 - CH = CH - CH_2)_x - (CH_2 - C)_n]$ | CH_3 | C_6H_5 cauciuc butadien-α-metilstirenic (Carom 1500)
	$H_2C = CH$ | CN acrilonitril	$[-(CH_2 - CH = CH - CH_2)_x - (CH_2 - CH)_n]$ | CN cauciuc butadien-nitrilic (Buna N)



Știai că ...

... indienii americani au utilizat termenul de cauciuc de la cuvântul *cahutchu* („copacul care plânge" sau „lacrimile copacului") după modul de obținere; pe coaja copacului se face o crestătură adâncă, din care se scurge în picături lichidul lăptos (latexul). În 1770, renumitul chimist Joseph Priestley (1733–1804) i-a dat numele *rubber* (care s-a păstrat în limba engleză) pornind de la faptul că o bucată de cauciuc natural poate șterge urmele de creion.

Activitate de documentare

Utilizând sursele de documentare specifice, întocmește un eseu despre polimerii studiați, pe care îl poți intitula *Masele plastice, cauciucul natural și sintetic — materiale deosebit de importante în viața cotidiană*. Planul de lucru poate cuprinde:

- *date istorice privind masele plastice și cauciucul natural/sintetic*
- *obținerea maselor plastice/ cauciucurilor sintetice – materii prime*
- *tipuri de mase plastice/cauciucuri sintetice*
- *proprietăți fizice și mecanice ale maselor plastice și cauciucurilor*
- *masele plastice/cauciucuri sintetice în țara noastră*
- *utilizările maselor plastice și ale cauciucului natural și sintetic*

Activitatea individuală 17

1. Polietena se obține prin polimerizarea etenei, utilzând mai multe procedee (presiune înaltă, presiune joasă ș.a.). Considerând că se obțin 8,4 t polimer la un randament de 80%, calculează:
a. volumul de monomer necesar, la 1000 atm și 100°C, pentru obținerea celor 8,4 t polimer; b. masa molară a polimerului, dacă $n = 1000$.

Fibre poliacrilonitrilice (melana)

Anvelopele sunt confecționate din cauciuc sintetic

2. Clorura de vinil se obține industrial prin adiția HCl la acetilenă. Pentru acest procedeu se utilizează 914,286 m^3 acetilenă (c.n.) de puritate 98% (în volum), la un randament al reacției de obținere a clorurii de vinil de 90%. Clorura de vinil obținută se polimerizează cu un randament de 80%. Calculează:
a. masa de polimer obținut utilizând volumul de acetilenă indicat;
b. volumul de acid clorhidric (c.n.) utilizat, știind că se folosește un exces de 20%;
c. gradul de polimerizare al polimerului, dacă masa moleculară a acestuia variază între 25.000 și 250.000.
3. Prin polimerizarea a 368 kg acrilonitril, la un randament de 90%, se obțin 265 kg poliacrilonitril. Calculează puritatea monomerului utilizat.
4. Pentru obținerea cauciucului butadien-stirenic se realizează copolimerizarea butadienei cu stirenul. O probă de cauciuc cu masa de 790 g se arde și rezultă 630 g apă. Calculează raportul molar butadienă:stiren.
5. a. Calculează raportul molar butadienă:acrilonitril din cauciucul sintetic ce conține 60% butadienă și 40% acrilonitril.
b. Determină conținutul procentual în azot al copolimerului.
6. Prin copolimerizarea butadienei cu α-metilstirenul, în raport molar 3:1, se obțin 150 t cauciuc butadien-α-metilstirenic. Calculează masele necesare din cei doi monomeri.

REACȚII DE CONDENSARE

*În general, în sens larg, în chimia organică, prin **reacții de condensare** se înțelege procesul chimic care are loc cu stabilirea unei noi legături chimice între atomi ce aparțin unor molecule organice identice sau diferite.*

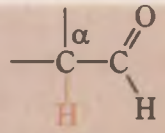
În funcție de natura compușilor ce participă la proces, reacțiile de condensare pot avea loc ca:
- *reacții de substituție* – au loc frecvent cu formarea unor molecule mici: apă, hidracizi ș.a. alături de compuși organici.
- *reacții de adiție* (sunt mai rare)

Astfel, o parte importantă a reacțiilor studiate până acum la chimia organică pot fi incluse în categoria reacțiilor de condensare.

Pe parcursul acestui an vei mai studia reacții de condensare cu importanță fundamentală în existența noastră, la capitolul 3 *„Compuși cu importanță biologică”*. La acest capitol vei afla despre *reacțiile de condensare ale aminoacizilor ce au loc cu formare de peptide și proteine, precum și despre reacțiile de condensare ale monozaharidelor, în urma cărora se formează compuși vitali, ca: zaharoza, amidonul, celuloza ș.a.*

În particular, în *sens restrâns*, când se vorbește în chimia organică despre *reacții de condensare*, se fac referiri la *condensările compușilor carbonilici*, atât între ei, cât și cu alte substanțe, cum ar fi: compușii ce conțin azot, compușii aromatici ș.a.

În cele ce urmează vor fi studiate reacții de condensare ale compușilor carbonilici, ținând cont de importanța acestora atât teoretică, pentru înțelegerea noțiunilor ulterioare, cât și practică, prin utilizările produșilor rezultați:
- Condensările compușilor carbonilici între ei
- Condensările compușilor carbonilici cu compuși aromatici



Funcționează drept componentă metilenică numai aldehidele și cetonele care au în poziția α atom de hidrogen (grupe de tipul – CH_3, – CH_2 sau –CH–)

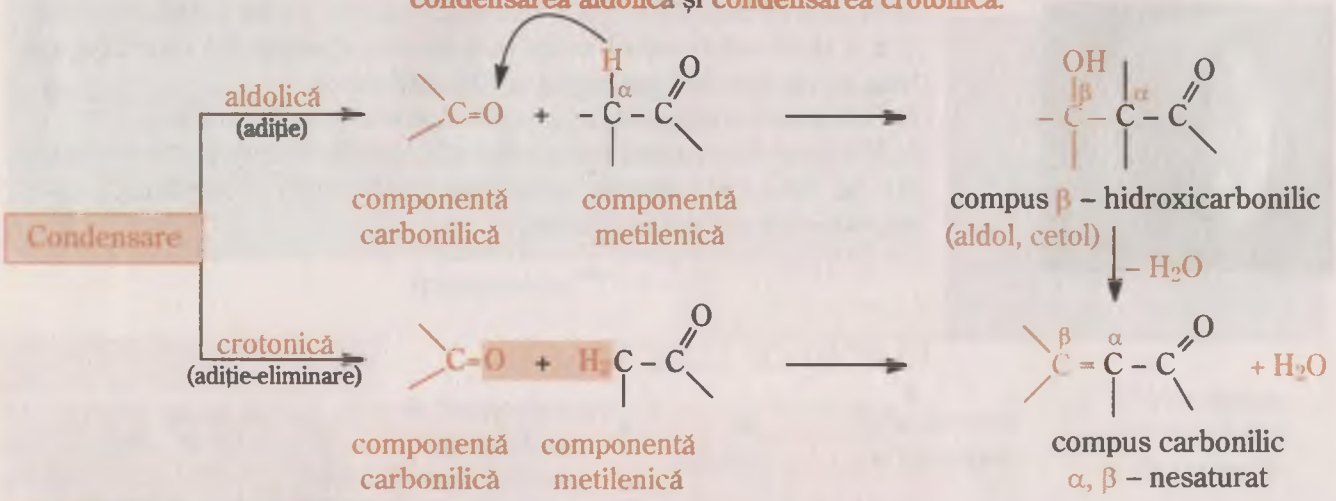
Condensarea compușilor carbonilici între ei

Aldehidele și cetonele se pot condensa între ele, în *cataliză acidă* sau *bazică*, cu participarea a două molecule de compus carbonilic, identice sau diferite; acestea participă la reacție fie prin grupa >C=O, fie prin grupa metilenică, respectiv atomul de hidrogen din poziția α și astfel se numesc:

Componenta carbonilică = compusul carbonilic reacționează prin grupa >C=O.

Componenta metilenică = aldehida sau cetona care participă cu atom de H din poziția α.

Se disting două tipuri de condensări ale compușilor carbonilici între ei: **condensarea aldolică** și **condensarea crotonică.**

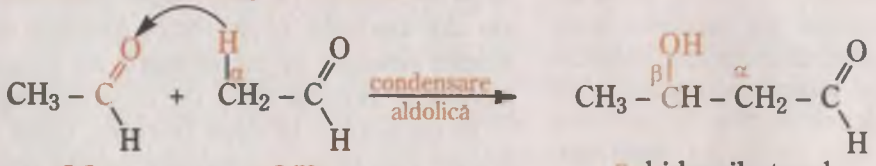


Aldolii, respectiv cetolii sunt compuși organici cu funcțiune mixtă și își formează denumirea din numele funcțiunilor organice din structura lor:

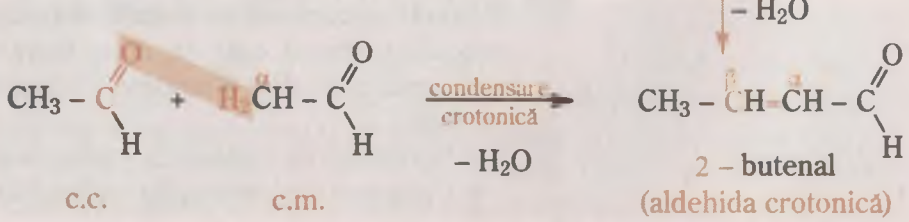
ALDOL=ALDEHIDĂ+ALCOOL
CETOL=CETONĂ+ALCOOL

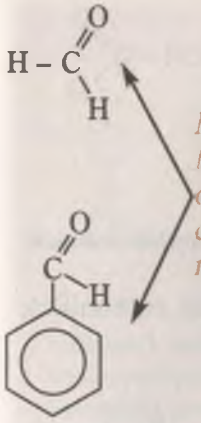
În exemplele ce urmează se vor utiliza prescurtările: componentă carbonilică = c.c. și componentă metilenică = c.m.

Condensarea acetaldehidei cu ea însăși are loc în prezența unei soluții diluate de NaOH cu formarea *aldolului* corespunzător; prin încălzirea acestuia în prezența unei concentrații mai mari de catalizator (NaOH) *aldolul* trece în *compus crotonic:*



Aldehida crotonică se obține direct din acetaldehidă dacă se folosește inițial o concentrație mai mare de bază sau temperaturi ridicate.

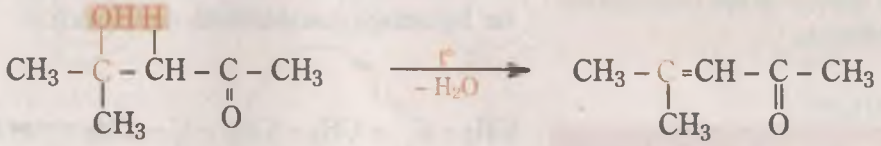




Nu pot funcționa drept componente metilenice

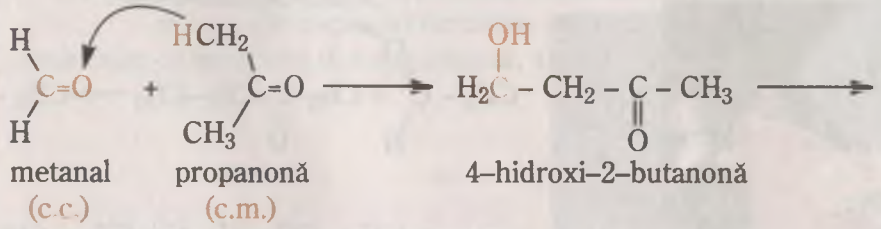
Propanona formează prin condensare cu ea însăși β-hidroxicetonă, care prin încălzire duce la formarea unui compus crotonic:

c.c. c.m. 4–hidroxi–4 metil–2 –pentanonă (cetol, diacetonalcool)

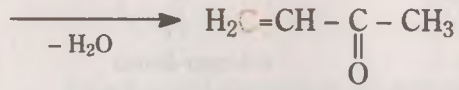


4–metil–3–penten–2–onă (oxid de mesitil, izopropilidenacetonă)

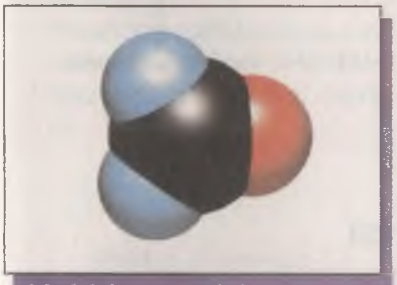
Condensarea aldehidelor cu cetone are loc atât aldolic cât și crotonic; în condiții blânde, se izolează uneori produsul aldolic, produsul principal fiind cel de condensare crotonică.



metanal (c.c.) propanonă (c.m.) 4–hidroxi–2–butanonă



3–buten–2–onă (metil-vinil-cetonă)



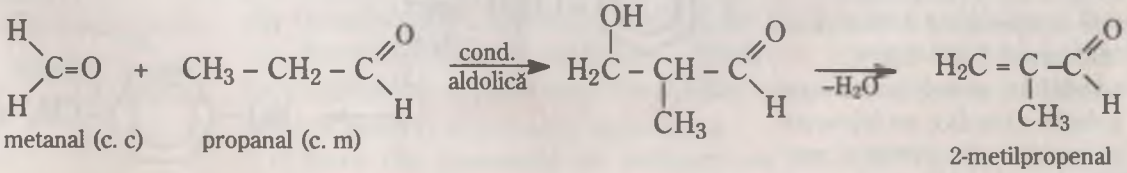
Modelul structural al formaldehidei

În aceste reacții aldehida funcționează preponderent drept componentă carbonilică, iar cetona componentă metilenică (grupa $>C=O$ de tip aldehidă este mai reactivă decât cea de tip cetonă).

Activitatea individuală 18

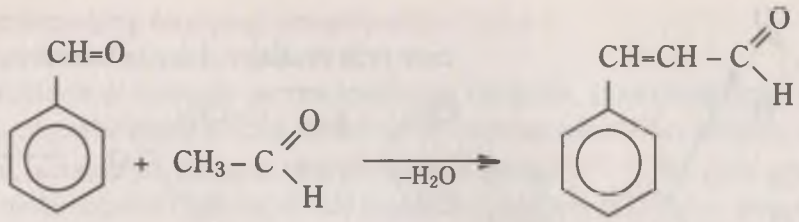
1. Identifică printre următorii compuși carbonilici pe cei care pot funcționa drept componentă metilenică la condensarea aldolică:
a. fenilacetaldehidă; b. 2–metilpropanal; c. butanonă; d. 2,2–dimetilpropanal.
2. Scrie formulele produșilor de condensare aldolică și crotonică ce se formează între următorii compuși carbonilici, precizând rolul fiecăruia:
a. metanal + propanal; b. benzaldehidă + etanal; c. etanal + butanonă.

R 1. a, b, c.
2. a.



metanal (c. c) propanal (c. m) 2-metilpropenal (aldehidă metacrilică)

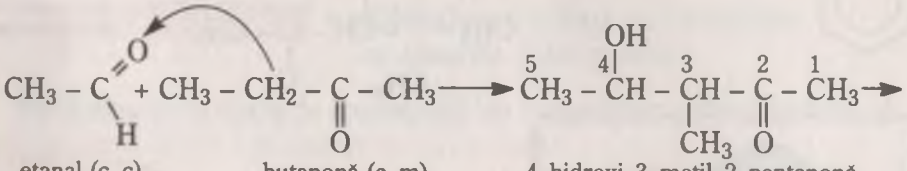
b.



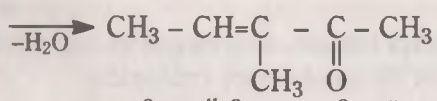
benzaldehidă (c.c) etanal (c.m) 3–fenilpropenal (aldehidă cinamică)

Butanona prezintă două poziții diferite drept componente metilenice.

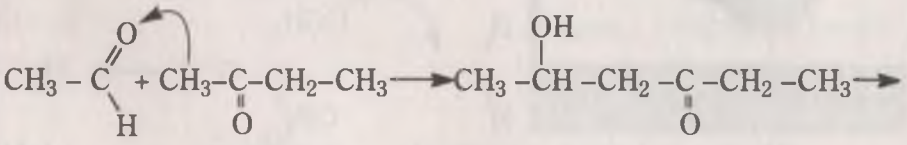
c. Etanalul funcționează preponderent drept componentă carbonilică, iar butanona componentă metilenică.



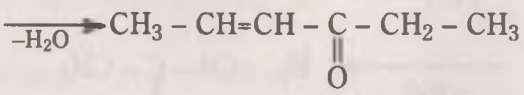
etanal (c. c) butanonă (c. m) 4–hidroxi–3–metil–2–pentanonă



3–metil–3–penten–2–onă



c.c c.m 5–hidroxi–3–hexanonă

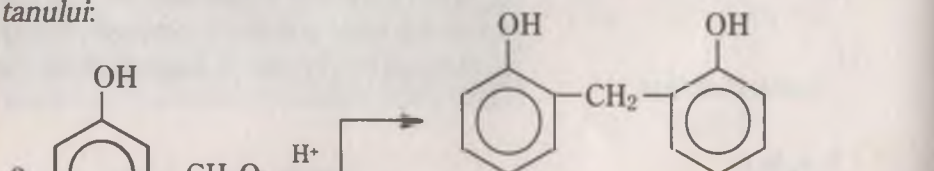


4–hexen–3–onă

Condensarea compușilor carbonilici cu substanțe aromatice

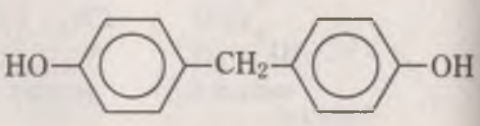
Aldehidele și cetonele inferioare dau reacții de condensare cu substanțe aromatice; în acest sens, prezintă interes practic deosebit condensarea fenolului cu formaldehida. În funcție de condițiile de reacție (mediu acid sau bazic / temperatură), se obțin compuși hidroxilici diferiți care, prin policondensare formează *rășinile fenolformaldehidice (fenoplaste).*

În mediu acid (HCl) se formează *derivați dihidroxilici ai difenilmetanului*:



fenol formaldehidă

o,o' – dihidroxidifenilmetan



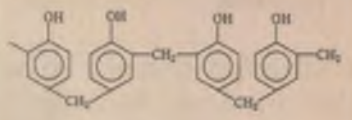
p,p' – dihidroxidifenilmetan

Știai că ...

...Acroleina (propenalul) este substanța care are mirosul rânced, specific uleiului folosit la prăjiri succesive?

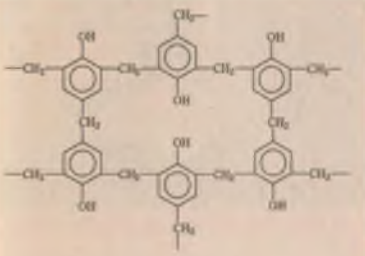
Elice confecționată din novolac

NOVOLAC



- Substanță solidă cu structură filiformă.
- Proprietăți termoplastice
- Are temperatură de înmuiere în intervalul 90°—120°C.
- Solubil în alcool; sub forma soluției alcoolice se folosește ca vopsea anticorosivă și pentru obținerea lacurilor.

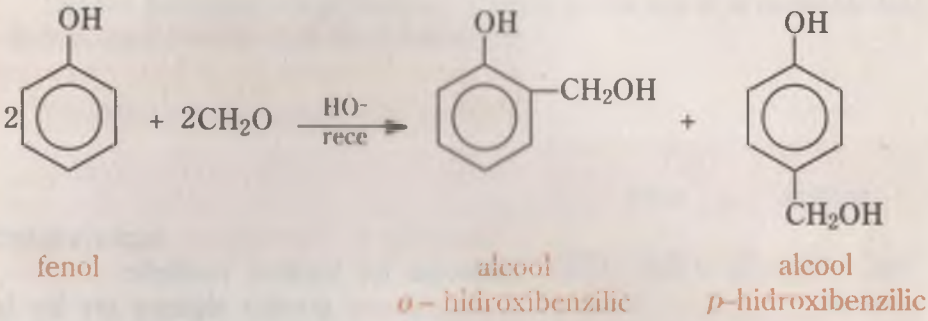
BACHELITA



- Substanță solidă cu structură tridimensională
- Insolubilă în solvenți
- Infuzibilă (nu se topește prin încălzire)
- Proprietăți electroizolante deosebite
- Rezistență mecanică și chimică

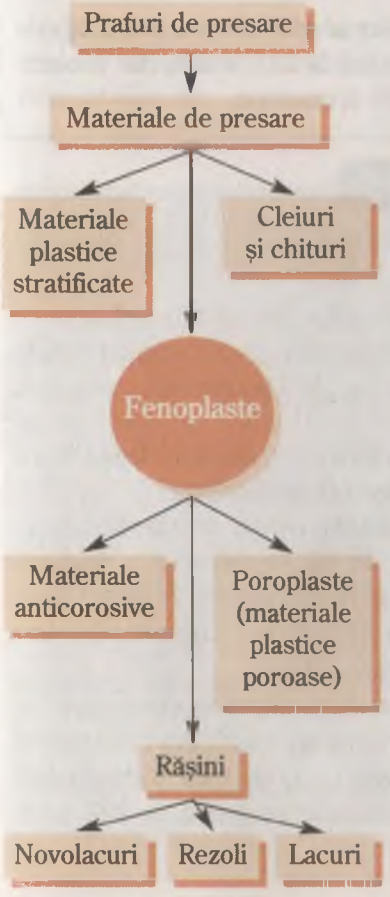
Prin policondensarea acestor compuși în pozițiile *orto* și *para* ale nucleului aromatic se formează un compus macromolecular cu structură filiformă, numit *novolac*.

În mediu bazic (NaOH) la rece, în soluție apoasă, se formează alcooli hidroxibenzilici.



fenol — alcool *o*–hidroxibenzilic — alcool *p*–hidroxibenzilic

La încălzire, prin policondensarea alcoolilor hidroxibenzilici în pozițiile *orto*, *orto* și *para* ale nucleului benzenic se formează un compus macromolecular cu structură tridimensională, numit *bachelită*.



Rășini fenolformaldehidice

(Lectura)

Sub această denumire se cunosc produșii de condensare ai fenolului cu formaldehida. Acești compuși pot fi considerați ***primii polimeri sintetici utilizați în industrie.***

Rășinile fenolformaldehidice au fost obținute pentru prima dată de Adolf Bayer în 1872. Mai târziu, chimistul Arthur Smith, în 1899, publică primul patent pentru obținerea rășinilor fenolformaldehidice, în scopul substituirii ebonitei cu un material electroizolator.

Reacția de policondensare dintre fenol și formaldehidă a fost mult studiată de Lee Handrik Backeland, care a pus bazele acestui proces tehnologic, aplicat prima dată în anul 1907. Producția de rășini fenolformaldehidice s-a dezvoltat rapid, astfel încât, în anul 1944, producția mondială ajunsese în jur de 175.000 tone.

Astăzi se fabrică un număr foarte mare de tipuri de rășini fenolformaldehidice pentru care componenta aromatică utilizată poate fi: compus din clasa fenolilor, rezorcină, anilină, iar ca aldehidă se folosește în special formaldehida sau furfurolul. Producția însumată de rășini fenolformaldehidice se datorează domeniilor variate de utilizare: lacuri, rășini, adezivi, pulberi de presare, spume ș.a.

Câteva din domeniile de utilizare ale rășinilor fenolformaldehidice sunt prezentate în schema alăturată.

REACȚII DE HIDROGENARE-REDUCERE

Hidrogenarea și reducerea *sunt procese chimice prin care se introduce hidrogenul în moleculele compușilor* ***organici*** *care prezintă una sau mai multe legături multiple.*

Reacțiile de hidrogenare *sunt* ***reacții de adiție*** *prin care se desfac, în prezența hidrogenului, dublete electronice π din* ***legături multiple omogene,*** *de tipul:*

$$\diagdown C = C \diagup, \quad -C \equiv C-, \quad -N = N-$$

$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$
alchenă alcan

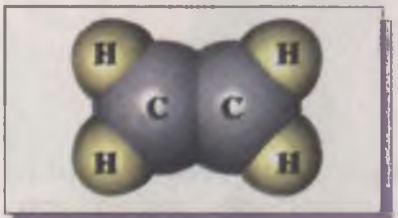
$H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$
etenă etan

- cataliză eterogenă (Ni, Pt, Pd fin divizat)
- temperatură: 200°C
- presiune: 80–200 atm

Reacțiile de hidrogenare sunt caracteristice hidrocarburilor care au în molecula lor legături multiple: alchene, alcadiene, alchine, arene ș.a. Hidrogenarea acestor sisteme are loc în special în cataliză eterogenă, folosind *metale fin divizate* (Ni, Pt, Pd), în *condiții de temperatură și presiune adecvată.*

Amintește-ți!

În clasa a X-a, la studiul hidrocarburilor ai aflat despre acest tip de reacție; astfel, ai studiat adiția hidrogenului la hidrocarburile nesaturate (alchene, alchine) și la hidrocarburile aromatice.



Modelul structural al etenei

Activitatea individuală 19

1. Reprezintă formulele structurale pentru hidrocarburile ale căror denumiri sunt:
a. etenă; b. 2-butenă; c. izobutenă; d. acetilenă; e. benzen; f. naftalen.
2. Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție a hidrogenului, precizând condițiile de reacție, pentru hidrocarburile de la ex. 1. Denumește compușii rezultați.
3. Demonstrează prin calcul că prin adiția hidrogenului la hidrocarburi, conținutul procentual de hidrogen al moleculei se mărește.
4. Un amestec gazos (c.n.) cu raportul molar etenă: acetilenă: hidrogen= 1: 1: 4 se trece peste un catalizator de Ni. Determină: a. variația procentuală de volum a amestecului; b. masa de etenă din amestec dacă la arderea acestuia se consumă 1200 L aer (20% O_2). c. numărul de moli de etan ce se obțin din 12 moli amestec gazos inițial.
5. Un amestec echimolecular format din două alchene omoloage cu masa de 98 g ocupă la 27°C și 1 atm un volum de 49,22 dm^3. Identifică alchenele și calculează volumul de hidrogen (c.n.) necesar hidrogenării totale a amestecului de alchene, dacă se folosește un exces de 20% (vol) H_2 față de cel necesar stoechiometric.

Știai că ...

... obținerea comercială a margarinei (anul 1910) a fost un real succes al industriei chimice alimentare ?

O aplicație practică importantă pentru hidrogenarea catalitică a dublei legături $\diagdown C = C \diagup$ o constituie obținerea margarinei din uleiurile vegetale.

Margarina

Grăsimile vegetale (uleiurile de floarea-soarelui, măsline, alune) au în structura lor legături duble $\diagdown C = C \diagup$. Prin hidrogenarea uleiurilor (compuși nesaturați) se obțin grăsimi vegetale solide (compuși saturați). Aceste grăsimi purificate, amestecate cu lapte, vitamine (A, D), coloranți alimentari și alți aditivi se comercializează sub diferite *tipuri de margarină.*

Despre *hidrogenarea grăsimilor lichide* vei mai afla și la capitolul destinat *compușilor cu importanță biologică.*

*Reacții de reducere

Reacțiile de reducere sunt reacții de adiție prin care se desfac, în prezența hidrogenului, dublete electronice π din legăturile multiple eterogene, de tipul:

$\diagdown C = O$, $\diagdown C = N -$, $\diagdown C = S$, $- C \equiv N$, $- N = O$

Reacțiile de reducere pot avea loc astfel:

- în condiții catalitice asemănătoare *reacțiilor de hidrogenare*, cu H_2 molecular în prezența metalelor fin divizate (Pd, Pt, Ni)
- în prezența unor *sisteme reducătoare* formate din:

– donori de electroni (metale: Na, K, Zn, Sn, Al, Fe ș.a.).

– donori de protoni (acizi minerali, alcooli, apă, acizi carboxilici ș.a.)

Printre sistemele reducătoare frecvent utilizate în reacțiile de reducere se remarcă cele formate din:

- metale alcaline (Na, K) și alcooli inferiori (CH_3OH, C_2H_5OH)
- metale (Fe, Sn, Zn, Al) și acizi minerali (HCl, H_2SO_4)
- metale (Zn) și apă sau NaOH

Reacțiile de reducere sunt mult mai des întâlnite și mai importante din punct de vedere practic atât pentru *industria chimică,* cât și pentru *biochimie.*

În cele ce urmează vor fi prezentate *reacții de hidrogenare* cu importanță practică, respectiv, reducerea nitroderivaților și reducerea compușilor carbonilici.

La capitolul destinat *compușilor cu importanță biologică vei studia reacțiile de reducere ale monozaharidelor (glucoză și fructoză).*

Sistem reducător

Donor de electroni (e^-)

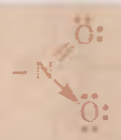
Donor de protoni (H^+)

Amintește-ți!

Metalele care reacționează cu baze tari prezintă caracter amfoter (Zn, Al).

În sintezele de laborator se utilizează frecvent un reducător selectiv, hidrura de litiu și aluminiu ($LiAlH_4$) sub forma unor soluții în eter; $LiAlH_4$ în reacție cu apa sau cu alcoolii degajă hidrogen.

Nitroderivații sunt compuși organici care au în structura lor una sau mai multe grupe nitro ($-NO_2$), legate de atomii de carbon ai radicalului hidrocarbonat.



grupa nitro are în structura sa și o legătură coordinativă

Reducerea nitroderivaților. Reducerea nitrobenzenului

Principala proprietate chimică a nitroderivaților ($R - NO_2$) constă în reducerea grupei nitro, reacția reprezentând *o metodă importantă pentru obținerea aminelor primare,* în special aromatice. Din acest motiv, metoda se aplică în mod deosebit pentru *reducerea nitroderivaților aromatici.*

$$\underset{\text{nitroderivat aromatic}}{Ar - NO_2} \xrightarrow{\text{reducere}} \underset{\text{amină aromatică primară}}{Ar - NH_2}$$

Reducerea nitrobenzenului reprezintă cea mai utilizată metodă pentru obținerea anilinei — amina aromatică cu cele mai multe aplicații practice.

Datorită volumului mic al ionului H^+, acesta se leagă coordinativ de molecula apei, formând ionul hidroniu (H_3^+O).

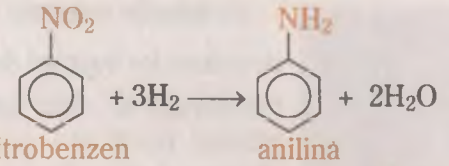
$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3^+O + Cl^-$$

Știai să ...

... *Anilina* (fenilamina, aminobenzenul) a fost obținută prima dată în 1826 prin distilarea uscată a indigoului și a fost numită *kristallyn*; în 1834 a fost izolată de Runge din gudronul de cărbune și denumită *kyanol*.

... *negru de anilină* este cel mai utilizat colorant de culoare neagră.

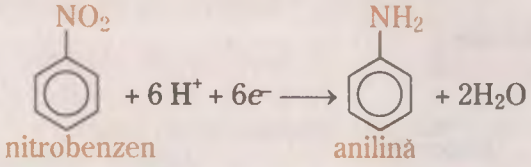
4-aminobenzensulfonamida
(bactericid)



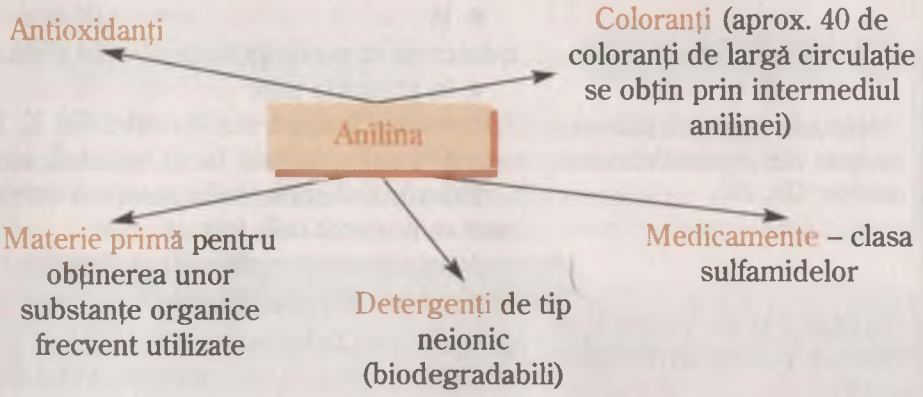
Dacă se utilizează ca *sistem reducător* Fe și HCl, procesele chimice care au loc sunt:

$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ *donor de electroni*

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$ *donor de protoni*



Anilina reprezintă o materie primă importantă în practica industrială. Principalele domenii de utilizare ale acesteia sunt date în schema de mai jos.

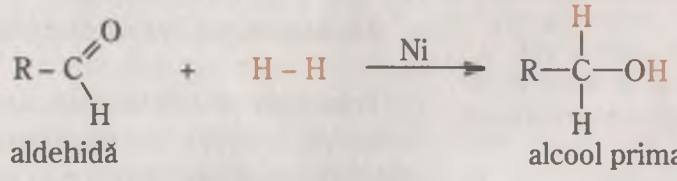


Reducerea compușilor carbonilici

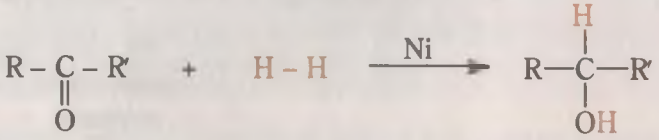
Amintește-ți!

Sistemul reducător este format din:
— *donor de protoni (apă, acizi, alcooli)*
— *donor de electroni (metale)*

Reacția se desfășoară în condiții diferite, folosind:
- H_2 / catalizator metalic (Ni, Pt, Pd)
- H provenit din reacția sodiului cu alcool (sau alte sisteme reducătoare)



aldehidă — alcool primar



cetonă — alcool secundar

$CH_3 - OH + Na \rightarrow CH_3 - O^-Na^+ + \frac{1}{2} H_2$

Adiția hidrogenului la compușii carbonilici reprezintă una dintre metodele importante de obținere a alcoolilor.

Acetona – un solvent cu multiple aplicații practice

Activitatea individuală 20

Scrie ecuațiile reacțiilor de adiție a hidrogenului la etanal și propanonă; denumește produșii de reacție.

R

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H + H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-OH$$

etanal — etanol

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_3$$

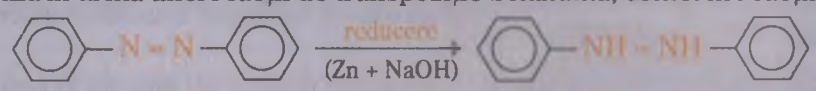
propanonă — 2 – propanol

Reducerea grupei carbonil o vei utiliza mai târziu la studiul compușilor cu importanță biologică, respectiv la reducerea glucozei și fructozei.

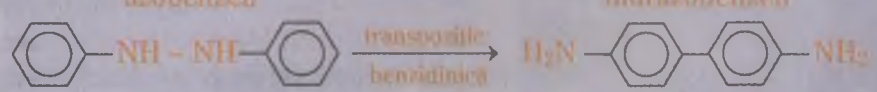
Acetona constituie materia primă importantă pentru obținerea sticlei organice (plexiglas)

*Activitatea individuală 21

1. Utilizând reacțiile de reducere prezentate anterior, justifică următoarele afirmații în legătură cu aceste procedee chimice:
a. prin reducere se micșorează conținutul de oxigen al unei molecule;
b. prin reducere se elimină total oxigenul din molecula unui compus organic;
c. prin reducere se schimbă natura unei funcțiuni oganice, în sensul scăderii valenței grupei funcționale.
2. Pentru obținerea tetralinei, important agent degresant, se hidrogenează catalitic naftalina. Se obține un amestec ce conține în procente de masă 80% tetralină, 12% decalină și 8% naftalină. Calculează conversia utilă, conversia totală și randamentul hidrogenării naftalinei la tetralină.
3. Un compus carbonilic de tip cetonă formează prin reducere cu sodiu și metanol un compus care conține 64,86 %C. Determină:
a. formula moleculară și structurală a substanței A;
b. masa de sodiu necesară pentru reducerea totală a 2 moli de compus carbonilic.
4. Prin hidrogenarea azobenzenului se obține hidrazobenzenul, care formează în urma unei reacții de transpoziție benzidina, conform reacțiilor:

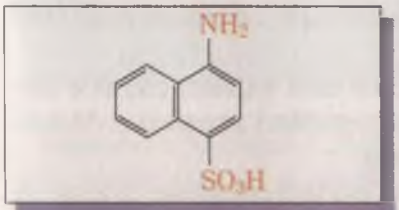


azobenzen — hidrazobenzen



hidrazobenzen — benzidină

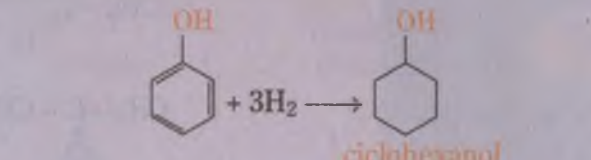
Benzidina se folosește după diazotare la ambele grupe, la obținerea colorantului azoic *Roșu de Congo*, prin cuplarea sării de diazoniu a benzidinei cu acidul naftionic (acid 1-amino-naftalin-4-sulfonic). Scrie formula structurală a colorantului *Roșu de Congo*.

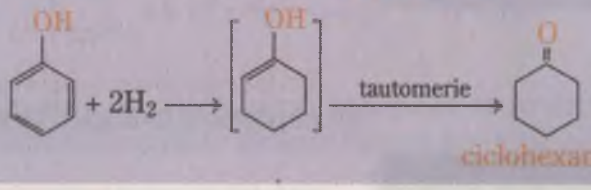


acid naftionic

Țesături din nailon

5. O metodă importantă pentru obținerea ciclohexanolului, utilizat pentru sinteza fibrei sintetice nailon-6, constă în hidrogenarea catalitică a fenolului. În acest proces se obține un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă. Dacă s-au folosit 56,4 g fenol și se consumă 1,6 moli H_2, calculează raportul molar ciclohexanol:ciclohexanonă din amestecul de reacție. Ecuațiile reacțiilor sunt:





REACȚII DE OXIDARE

În sinteza organică sunt importante procesele de oxidare incompletă și oxidările degradative.

***Reacțiile de oxidare** sunt procesele chimice care decurg în prezența agenților oxidanți, a oxigenului din aer sau a altor substanțe; **oxidarea** este un proces foarte complex, care se întâlnește la majoritatea claselor de compuși organici, decurgând în moduri foarte variate.*

Reacțiile de oxidare se întâlnesc la un număr mare de clase de compuși organici: hidrocarburi (alcani, alchene, alchine, arene), compuși cu grupe funcționale (alcooli, aldehide ș.a.). Un interes deosebit prezintă oxidările biochimice ale compușilor cu importanță biologică, oxidările biochimice care au loc în organismul uman.

Reacțiile de oxidare totală — arderile — sunt procesele chimice care stau la baza utilizării hidrocarburilor drept combustibil. Despre căldura de ardere și puterea calorică a combustibililor ai aflat la studiul hidrocarburilor, în clasa a X-a.

Benzina utilizată drept combustibil pentru autoturisme conține ca unică sursă de bază izooctan (2,2,4-trimetilpentan)

Amintește-ți!

În clasa a X-a, ai întâlnit reacția de oxidare la toate tipurile de hidrocarburi studiate, precum și în cazul alcoolilor și al unor compuși cu importanță biologică (oxidarea glucozei).

Reacțiile de oxidare decurg în mai multe moduri:

- oxidarea completă (arderea) cu formarea CO_2, H_2O ș.a.;
- oxidarea incompletă (oxidare) are loc cu conservarea catenei, formându-se compuși cu grupe funcționale care conțin oxigen: *alcooli, aldehide, cetone, acizi ș.a.;*
- oxidarea degradativă are loc cu ruperea unor legături chimice dintre atomii de carbon din catena compusului, rezultând amestecuri de substanțe cu număr mai mic de atomi de carbon;
- autooxidarea — produșii intermediari ai oxidării constituie catalizatori ai procesului de oxidare *(autooxidarea aldehidelor, râncezirea grăsimilor).*

Propanul este hidrocarbura de bază ce intră în compoziția gazului utilizat drept combustibil în zonele care nu dispun de gaz metan

Oxidarea compușilor organici
se realizează în condiții diferite

Oxidarea cu O_2 din aer
în *condiții catalitice* (metale, oxizi metalici, săruri) la *temperaturi și presiuni ridicate*

Oxidarea cu agenți oxidanți.
Sistemele oxidante furnizează oxigenul necesar unor procese de oxidare; frecvent se folosesc:
- $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid
- $KMnO_4$ în mediu acid
- $KMnO_4$ în mediu slab bazic

Oxidarea cu săruri complexe ale unor metale tranziționale
- reactiv Tollens
- reactiv Fehling

Prin oxidare:
- se introduce oxigen într-o moleculă
- se mărește conținutul în oxigen al unei molecule
- se schimbă natura unei grupe funcționale în sensul creșterii valenței
- se micșorează conținutul de hidrogen al unei molecule

Activitatea individuală 22

1. Utilizând cunoștințele dobândite în clasa a X-a referitoare la procesele de oxidare ale unor compuși organici, reprezintă ecuațiile reacțiilor de oxidare care indică:
a. reacții de ardere (hidrocarburi, alcooli);
b. reacții de oxidare incomplete cu conservarea catenei (oxidarea blândă a alchenelor, oxidarea acetilenei, oxidarea toluenului, a xilenilor ș.a.);
c. reacții de oxidare degradativă cu formarea unor compuși cu număr mai mic de atomi de carbon (alchene, arene ș.a.).
2. Scrie ecuațiile reacțiilor de oxidare a unor compuși care reprezintă:
a. oxidarea unei alchene care formează doi acizi diferiți;
b. oxidarea unei alchene care are loc cu formarea unei cetone și a unui acid;
c. oxidarea alchenei care duce la formarea 1,2-propandiolului;
d. oxidarea unei arene care formează acidul benzoic.
3. Identifică printre reacțiile de oxidare studiate procesele chimice cu importanță practică, indicând și utilizările compușilor rezultați.

Băuturi ce conțin etanol în diferite proporții

Organizația Mondială a Sănătății include etanolul în rândul drogurilor.

Oxidarea etanolului

Etanolul (alcoolul etilic), $CH_3 - CH_2 - OH$, cunoscut pretutindeni sub numele de *alcool*, este componenta specifică tuturor băuturilor alcoolice. Etanolul acționează asupra organismului provocând, după o stare euforică, o acțiune depresivă, diminuarea capacităților mintale, urmată de anestezie și, în cantități mai mari, de comă și moarte.

Pe de altă parte, etanolul are efect toxic asupra organismului și prin *compușii de oxidare (acetaldehida)* în care se transformă pe cale enzimatică, prin metabolizarea la nivelul ficatului:

$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow[\text{enzimatică}]{\text{oxidare}} CH_3 - C(=O)H$$

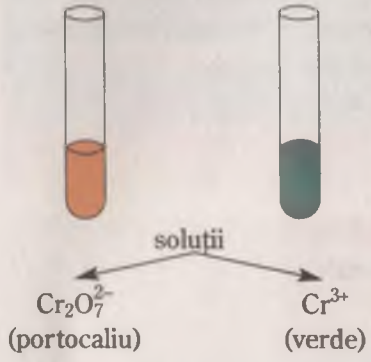
etanol — etanal (acetaldehidă)

Consumul excesiv de alcool are ca efect îmbolnăvirea ficatului — *ciroza*; această afecțiune este ireversibilă, provocând distrugerea ficatului și, în consecință, moartea.

Oxidarea etanolului se poate face utilizând sistemele oxidante frecvent utilizate:

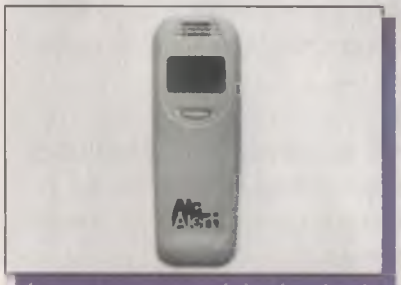
- $K_2Cr_2O_7$/mediu acid
- $KMnO_4$/mediu acid

Oxidarea etanolului cu soluția acidă de dicromat de potasiu constituie *testul de alcoolemie* pentru conducătorii auto. Fiolele utilizate în acest sens conțin o soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$. În prezența etanolului din băuturi, culoarea specifică ionului $Cr_2O_7^{2-}$ (portocalie) se modifică în verde, culoare specifică ionului Cr^{3+}; acesta se formează în momentul oxidării etanolului.



$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} CH_3 - C(=O)H$$

etanol — acetaldehidă


Aparat pentru testul de alcoolemie

Activitate experimentală

Oxidarea etanolului cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

- Prepară într-o eprubetă un amestec oxidant amestecând aprox. 3 mL soluție de dicromat de potasiu cu un volum aprox. egal de H_2SO_4 diluat (20%).
- Adaugă în eprubeta cu amestec oxidant aprox. 2 mL etanol.
- Încălzește ușor eprubeta, urmărind cu atenție modificările (miros, culoare). Ce observi?

Oxidarea etanolului cu exces de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ duce la formarea acizilor carboxilici.

Prin oxidarea etanolului cu soluția acidă de dicromat de potasiu, apare mirosul de mere verzi caracteristic acetaldehidei, iar culoarea portocalie a soluției inițiale se schimbă în verde.

Ecuația reacției este:

$$3CH_3 - CH_2 - OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3 - C(=O)H + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

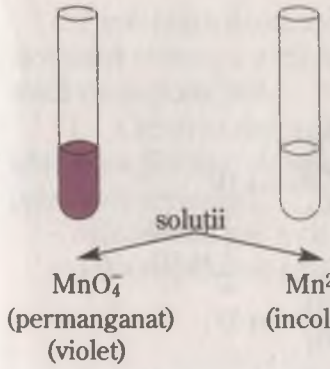
Rezolvă singur!

Analizează procesul redox al reacției de oxidare a etanolului cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$.

- Oxidarea etanolului cu soluția acidă de permanganat de potasiu ($KMnO_4$) are loc mai energic, ducând la formarea acidului acetic.

$$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4} CH_3 - C(=O)OH$$

etanol — acid acetic (acid etanoic)



Activitate experimentală

Oxidarea etanolului cu $KMnO_4/H_2SO_4$

- Introdu într-o eprubetă aprox. 2 mL soluție $KMnO_4$ și 2 mL etanol.
- Încălzește la fierbere amestecul de mai sus.
- Adaugă cu atenție aprox. 3 mL H_2SO_4 conc. și continuă încălzirea.

Prezența acidului acetic se va recunoaște după mirosul caracteristic. Procesul chimic care are loc este:

$$5CH_3 - CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3 - COOH + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 11H_2O$$

Rezolvă singur!

Analizează procesul redox de oxidare a etanolului cu soluție acidă de $KMnO_4$.

O reacție de oxidare importantă a soluțiilor diluate de etanol reprezintă fermentarea oxidativă a acestora în prezența bacteriilor *mycoderma aceti*, care se găsesc în aer. Oxidarea este catalizată de o enzimă numită *alcooloxidază*, prezentă în cultura de bacterii.

$$CH_3 - CH_2 - OH + O_2 \xrightarrow{\text{enzime}} CH_3 - C(=O)-OH + H_2O$$

Astfel, prin fermentația vinului se obține *oțetul*, un condiment cu 3–6% acid acetic.

Arderea etanolului are loc cu degajare mare de căldură, aceasta fiind un combustibil valoros. Costurile pentru obținerea lui sunt încă mai mari decât în cazul metanolului. Țările cu pământuri arabile disponibile pentru creșterea recoltelor care asigură zahărul sau amidonul necesare obținerii etanolului sunt interesate în folosirea etanolului ca și combustibil.

Stație de alimentare cu etanol

Autovehiculele folosesc drept combustibil și etanol.

Știai că ...

... arderea etanolului duce la aprox. 70% mai multă căldură/L decât combustia benzinei?

Activitatea individuală 23

1. Arderea alcoolilor în aer are loc cu flacără luminoasă, albăstruie, fără fum, cu degajarea unei mari cantități de căldură.

$$CH_3OH + 3/2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O + Q$$

Metanolul are putere calorică ridicată; fiind mai ieftin decât benzina, poate fi utilizat drept combustibil cu eficiență mare. Inconvenientul major îl constituie toxicitatea lui. Calculează cantitatea de căldură care se degajă la arderea a 5L metanol ($\rho = 0{,}8$ g/cm^3), știind că puterea calorică a metanolului este 224 kcal/mol.

2. Se consideră un amestec echimolecular de metanol și etanol cu masa de 195 g. Calculează: a. compoziția procentuală masică a celor doi alcooli; b. volumul de aer (20% O_2) necesar arderii amestecului.

3. Calculează volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ 0,5 M în mediu acid, necesar obținerii a 132 g acetaldehidă, dacă randamentul reacției de oxidare este 60%.

4. Se supun fermentației alcoolice 2000 kg must cu un conținut de 18% glucoză. Calculează concentrația în alcool etilic a vinului obținut, dacă se transformă 80% din glucoză.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CH_3 - CH_2 - OH + 2CO_2\uparrow$$

glucoză etanol

5. Se oxidează 460 g soluție etanol 20% cu o soluție acidă de $KMnO_4$. Calculează: a. volumul soluției de $KMnO_4$ 2M, necesar oxidării etanolului; b. masa de soluție 6% care se poate obține din acidul acetic rezultat, dacă randamentul reacției de oxidare este 80%.

1. Completează corespunzător spațiile libere:

a. Halogenarea are loc prin reacții de..... și reacții de substituție.

b. Prin nitrare se substituie atomul de H cu grupa funcțională .....

c. Reacția de polimerizare este o reacție de..... repetată și produsul reacției este un..... utilizat pentru mase plastice.

d. Prin alchilarea Friedl-Crafts se obțin..... și se formează legături.....

2. Alege afirmația / afirmațiile corectă / corecte:

a. Freonii sunt derivați fluoroclorurați ai metanului ce distrug stratul de ozon al atmosferei.

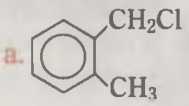
b. Prin alchilarea benzenului cu propenă se obține propilbenzen.

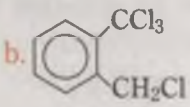
c. Policlorura de vinil se utilizează pentru obținerea fibrelor sintetice de tip PNA.

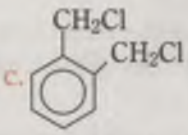
d. Reacția de reducere reprezintă procesul chimic de adiție a hidrogenului la legăturile multiple eterogene.

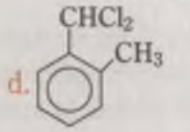
e. Reacția de ardere reprezintă un proces de oxidare incompletă.

3. Prin clorurarea *orto*-xilenului la lumină cu Cl_2 în raport molar *orto*-xilen : clor = 1:2 se obțin majoritar compușii:

a. 

b. 

c. 

d. 

4. O hidrocarbură aromatică mononucleară A cu 8,7% H este supusă transformărilor din schema de mai jos:

$$A + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} B \xrightarrow[\eta = 75\%]{+HOH} D$$

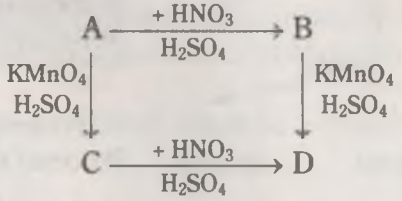
Determină:

a. formulele structurale ale compușilor A, B, D;

b. volumul de clor, în condiții normale, pentru a obține 759 g substanță B;

c. masa de substanță D, dacă randamentul de transformare al substanței B în D este 75%.

*5. Se consideră schema:



Hidrocarbura mononucleară aromatică A conține 90,56%C. Determină substanțele notate cu litere știind că:

— nitrarea lui A are loc cu formarea unui singur mononitroderivat ce conține 9,26% N;

— compusul C este un acid pentru care 0,664 g acid se neutralizează cu 80 mL soluție NaOH 0,1 M și are masa moleculară 166;

— compusul D este produsul unic al oxidării lui B sau al nitrării lui C.

*6. Prin alchilarea anilinei cu oxid de etenă se obțin 2740 kg N–β-hidroxietilanilină, la un randament al reacției de 80%. Calculează masa de anilină necesară, dacă puritatea acesteia este 90%.

*7. Un compus carbonilic alifatic A ce conține 28,57% oxigen reacționează cu reactivul Tollens.

a. Identifică compusul carbonilic.

b. Masa de argint depusă de 168 g compus A, dacă randamentul reacției de oxidare este 80%

*8. Un mol de izobutenă se oxidează cu soluție neutră de $KMnO_4$ / Na_2CO_3 0,01 M.

Calculează:

a. volumul soluției de $KMnO_4$;

b. masa precipitatului brun rezultat la oxidare.

*9. Colorantul cunoscut sub numele de „galben de alizarină R" se obține prin diazotarea *p*-nitroanilinei și cuplarea sării de diazoniu cu acidul orto-hidroxibenzoic (acid salicilic). Scrie formula structurală a acestui colorant și indică denumirea științifică a acestuia.

*10. Aldehida cinamică (β-fenilacroleina sau 3-fenil-2-propenal) este componentul principal al uleiului eteric de scorțișoară. Se poate obține prin condensarea crotonică a benzaldehidei cu acetaldehida.

a. Scrie ecuația reacției de obținere a aldehidei cinamice.

b. Calculează compoziția procentuală elementară a acestui compus.

c. Determină masa soluției de acetaldehidă 40% necesară pentru a obține 1320 g de aldehidă cinamică de puritate 80%.

*11. Ciclohexanona, intermediar important în obținerea fibrelor sintetice de tip relon, se obține prin două metode:

– oxidarea cu aer a ciclohexanului

– dehidrogenarea catalitică a ciclohexanolului.

a. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice pentru cele două procedee.

b. Calculează volumul de aer (20% O_2 c.n.) pentru a obține 1960 L ciclohexanonă (ρ = 0,9 g/cm^3) la un randament al reacției de 90%.

c. Determină volumul de hidrogen (c.n.) rezultat prin al doilea procedeu, atunci când se obține aceeași cantitate de ciclohexanonă ca la punctul b.

TEST DE EVALUARE

1. Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Adiția bromului la acetilenă are loc cu formarea .....(1, 2-dibromoetanului / 1, 1, 2, 2-tetrabromoetanului).

b. Prin alchilarea benzenului cu propenă se obține..... (propilbenzen / izopropilbenzen).

c. La oxidarea etanolului cu ..... se formează acetaldehidă ($K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4 / $KMnO_4$ / H_2SO_4).

d. Poliacrilonitrilul se utilizează pentru fabricarea..... (fibrelor sintetice / maselor plastice).

e. Freonii sunt compuși..... ai metanului (fluorurați / fluoroclorurați).

2. Stabilește corespondența dintre compușii coloanei A și afirmațiile indicate în coloana B, înscriind în dreapta cifrelor din coloana A, literele corespunzătoare din coloana B:

A	B
1. .... $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle \vert}{\underset{\displaystyle \vert}{C}}}}–CH_3$	a. se folosește pentru a obține pielea sintetică
2. .... $CH_3–COOH$	b. este produsul oxidării etanolului
3. .... $CH_2=CH–Cl$	c. se formează în fiola ce testează alcoolemia
4. .... $CH_3–CH=O$	d. se obține prin adiția HBr la izobutenă
5. .... Produșii reacțiilor de alchilare cu oxid de etenă.	e. sunt compuși tensioactivi

3. Justifică, utilizând ecuațiile reacțiilor chimice, afirmațiile:

a. Adiția Br_2 la hidrocarburi nesaturate (alchene, alchine) constituie test de nesaturare.

b. Alchilarea bezenului cu etenă duce la formarea unui intermediar, care prin dehidrogenare formează stirenul.

*c. Colorantul „galben de alizarină" se obține prin cuplarea sării de diazoniu a *p*-nitroanilinei cu acidul 2-hidroxibenzoic (acid salicilic).

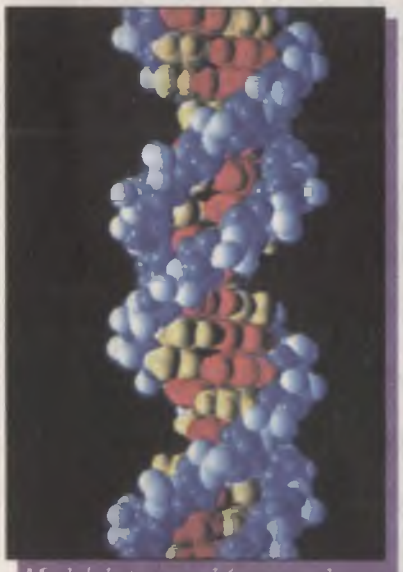
*d. Alcoolii hidroxibenzilici, intermediari ai fenoplastelor de tip bachelită, se obțin prin condensarea fenolului cu formaldehida în mediu bazic.

4. La trecerea unui amestec de 0,8 L (c.n.) de 1-butenă și *n*-butan printr-un vas cu soluție de brom, masa vasului crește cu 1,12 g. Calculează procentul de butan și 1-butenă din amestec.

*5. Formolul reprezintă o soluție de formaldehidă cu concentrația 40%, utilizat pentru conservarea preparatelor anatomice. Calculează masa de formol care se obține prin hidroliza diclorometanului obținut prin clorurarea a 448 m^3 CH_4, știind că atât randamentul reacției de clorurare cât și cel de hidroliză este 80%.

3 COMPUȘI CU IMPORTANȚĂ BIOLOGICĂ. NOȚIUNI DE BIOCHIMIE

Proteinele și zaharidele, alături de grăsimi, sunt componente fundamentale ale celulei vii — animale sau vegetale.



Modelul structural (generat de computer) pentru ADN

GENERALITĂȚI

Denumirea de **compuși naturali** este atribuită frecvent **compușilor organici** care se găsesc în **organismele vii**. Aceste substanțe conțin în structura lor diverse grupe funcționale întâlnite la clasele de compuși organici studiate.

Dintre **compușii naturali**, mai importanți sunt: **aminoacizii**, **proteinele**, **zaharidele**, **acizii nucleici** (ADN, ARN), **grăsimile** ș.a. *Fără prezența acestor clase de compuși organici viața nu ar fi posibilă.*

Mulți dintre **compușii naturali** au mase moleculare relative foarte mari. Moleculele care au masa moleculară relativă peste 10 000 se numesc **macromolecule**. **Macromoleculele** sunt **esențiale** în toate etapele vieții.

După cum ai aflat pe parcursul studiului chimiei organice, **macromoleculele** se pot forma din **molecule mai mici** care se unesc între ele, eliminând adesea molecule de apă; în consecință, acest proces implică ca tip de reacție **policondensarea**. Dacă în structura unui compus macromolecular se repetă aceleași molecule mici, macromoleculele rezultate se cunosc sub denumirea de **polimeri**; moleculele mici din care sunt constituiți polimerii se numesc **monomeri**. Atât polimerii naturali, cât și cei sintetici au mase moleculare relative de ordinul milioanelor. **Bumbacul**, **cauciucul**, **lemnul**, **lâna** ș.a. sunt materiale polimerice **naturale**; **polietilena**, **policlorura de vinil** (PVC) sunt exemple de polimeri **sintetici** pe care i-ai studiat.

Proteinele constituie o clasă foarte importantă a compușilor naturali; ele se găsesc **în toate țesuturile vii** ale plantelor și animalelor. Țesutul uman, țesuturile păsărilor și ale peștilor sunt alcătuite din proteine; de asemenea, drojdiile, mucegaiurile și bacteriile au în compoziția lor proteine. În plante, acestea se găsesc în cantități mai mici.

Proteinele sunt **esențiale** pentru menținerea structurii și funcționării normale a tuturor **organismelor vii**.

Structural, din punct de vedere al naturii grupelor funcționale, **proteinele sunt poliamide**; unitățile de bază din care acestea se formează sunt **aminoacizii** care se unesc, rezultând **lanțuri poliamidice** prin eliminarea moleculelor de apă. **Aminoacizii** fac parte din categoria **compușilor organici cu funcțiuni mixte**.

Substanțele organice în molecula cărora se află două sau mai multe grupe funcționale diferite sunt cunoscute sub numele de compuși organici cu grupe funcționale mixte.

Pe lângă **aminoacizi**, vei studia, tot din categoria **compușilor organici cu grupe funcționale mixte**, **zaharidele** ce formează **macromolecule naturale** de tipul **amidonului**, **celulozei**, **glicogenului**, **acizilor nucleici** ș.a.

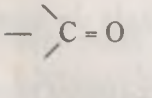
Amintește-ți!

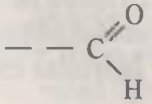
Funcțiuni organice simple studiate (substanțe care conțin un singur tip de grupă funcțională):

— X (F, Cl, Br, I)

— OH

— NH_2





IZOMERIA OPTICĂ

Studiul acestui tip de izomerie oferă posibilitatea unei înțelegeri profunde a comportării specifice a unor compuși organici naturali, în special în reacțiile lor biochimice.

Amintește-ți!

Izomerii sunt compuși organici care au aceeași formulă moleculară, dar structuri diferite și, în consecință, proprietăți fizice și chimice diferite.

Bazele concepției structurii spațiale a moleculelor organice au fost puse de Van't Hoff și Le Bel (1874); ei au emis ipoteza structurii tetraedrice a atomului de carbon și astfel la naștere un capitol important al chimiei organice - *stereochimia*.

Izomerii se împart în două mari grupe, după modul în care se pot pune în evidență deosebirile dintre aceștia.

Tipuri de izomerie

Izomeria de structură

Izomerii care au atomii legați în diferite aranjamente
- Izomeria de catenă
- Izomeria de poziție
- Izomeria de funcțiune

Stereoizomeria

Izomerii care au atomii legați în același mod (aceleași legături), dar diferă prin dispoziția relativă a legăturilor în spațiu
- Izomeria geometrică
- Izomeria optică

Un plan de simetrie este un plan imaginar care împarte o moleculă (obiect) în așa fel încât cele două jumătăți să fie imaginea în oglindă a uneia față de cealaltă. Orice moleculă ce prezintă plan de simetrie este simetrică (achirală).

Structura spațială a moleculei reprezintă modul de aranjare a atomilor în spațiul tridimensional.

Izomeria optică

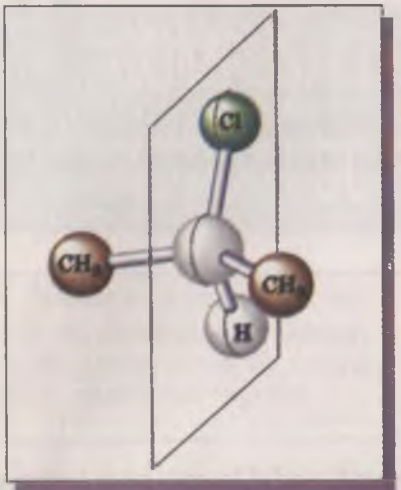
Acest tip de izomerie se întâlnește la substanțele ale căror ***molecule sunt asimetrice****.*

Fig. 1 Când mâna dreaptă se află în dreptul unei oglinzi, imaginea pe care o vezi este mâna stângă. Verifică!

Un obiect este asimetric dacă el nu se poate suprapune peste imaginea sa în oglindă prin mișcări de translație sau de rotație (sunt nesuperpozabile).

Obiectele, respectiv moleculele asimetrice se numesc chirale, cuvânt care în limba greacă („*cheir*") înseamnă mână, întrucât mâna stângă și mâna dreaptă nu sunt superpozabile (ele se află în relația obiect - imagine, în oglindă – fig. 1).

Chiralitatea este un fenomen frecvent în viața de toate zilele; corpul uman este chiral, din punct de vedere structural, cu inima în stânga și ficatul în dreapta. Majoritatea obiectelor din jurul nostru sunt chirale: casele, plantele, copacii, instrumentele muzicale ș.a.m.d.



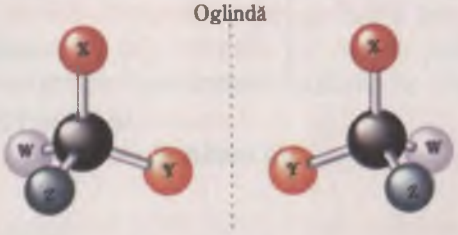
Molecula 2-cloropropanului are plan de simetrie și în consecință este achirală

Molecula chirală și imaginea sa din oglindă constituie o pereche de enantiomeri (limba greacă *„enantio"* = opus).

***Enantiomerii** sunt stereoizomeri care se află în relația obiect și imaginea sa în oglindă.*

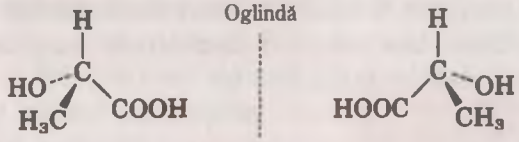
O cauză frecventă a chiralității o constituie existența în structura moleculei a atomului de carbon asimetric (chiral).

***Atomul de carbon asimetric (chiral)** este un atom de carbon tetraedric legat de patru atomi diferiți sau de grupe diferite de atomi.*



Carbon chiral și imaginea în oglindă

Molecula ce conține astfel de atomi de carbon, nu posedă nici centru și nici plan de simetrie. De exemplu, cei doi enantiomeri ai acidului lactic (acidul α-hidroxipropionic), $CH_3–\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H–COOH$, se pot prezenta prin formulele de configurație, conform reprezentării.



Știai că ...

... Un enantiomer al unui compus organic numit *limonen* are mirosul portocalelor, iar celălalt enantiomer al lămâilor?

... Un enantiomer al compusului organic numit *carvonă* are mirosul chimenului, iar celălalt enantiomer are miros de mentă.

Proprietățile enantiomerilor. Activitate optică

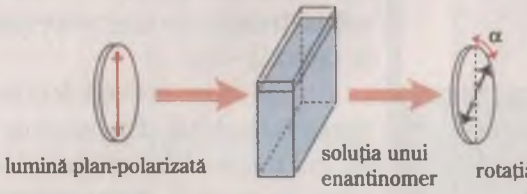
Proprietățile fizice ale enantiomerilor sunt identice; singura deosebire o constituie comportarea acestora față de planul luminii polarizate (fig. 2).

Când un fascicul de lumină străbate un enantiomer, acesta rotește planul luminii polarizate; cei doi enantiomeri rotesc planul luminii polarizate în sens contrar, dar cu același număr de grade:

- enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta se numește *dextrogir*, se notează cu *d* sau (+).
- enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre stânga se numește *levogir*, se notează cu *l* sau (–).

Substanțele care au proprietatea de a roti planul luminii polarizate se numesc *optic active*; această proprietate se numește *activitate optică*.

Enantiomerii au:
- puncte de fierbere și de topire identice;
- același indici de refracție;
- solubilitatea în aceiași solvenți ș.a.m.d.



Planul luminii polarizate este rotit de un singur enantinomer

Faptul că unele substanțe rotesc planul luminii polarizate a fost descoperit în anul 1815 de fizicianul francez Jean Baptiste Biot.

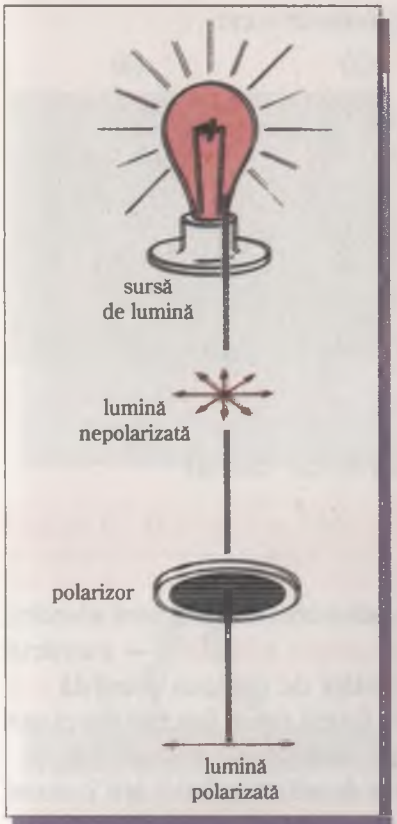


Fig. 2 Lumina este alcătuită din unde electromagnetice care oscilează într-un număr infinit de plane ; când un fascicul de lumină este trecut printr-un dispozitiv numit ***polarizor****, trec numai undele ce oscilează într-un plan; acest fascicul se numește* ***lumină plan-polarizată****.*

Întrucât existența enantiomerilor se pune în evidență prin metode optice, cei doi izomeri se numesc și *izomeri optici* sau *antipozi optici.*

Un amestec echimolecular al celor doi enantiomeri este optic inactiv și se numește *amestec racemic;* se notează (±) sau *dl.*

Valoarea unghiului de rotație al planului lumini polarizate (fig. 2) măsurat cu ajutorul *polarimetrului* depinde de natura compusului cercetat, temperatură, grosimea stratului străbătut, densitate, concentrație.

Activitatea optică a enantiomerilor este caracterizată prin *rotație specifică,* mărime ce se calculează din valoarea unghiului de rotație:

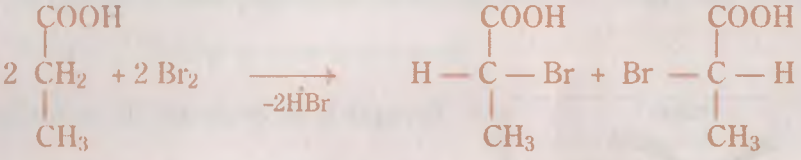
Pentru soluții: $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c}$

Pentru substanțe pure: $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$

$[\alpha]$ = rotația specifică;
α = unghiul înregistrat la polarimetru;
l = lungimea stratului străbătut (în cm);
c = concentrația soluției exprimată în g/100 mL;
d = densitatea (g/cm^3).

Compușii naturali optic activi apar în natură ca enantiomeri distincți; produșii de sinteză chimică sunt amestecuri racemice.

De exemplu, bromurarea acidului propionic duce la formarea unui amestec racemic, acid(±) α-bromopropionic.



acid propionic — acid(±) α-bromopropionic

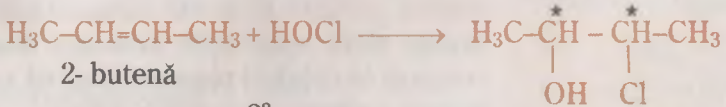
Extindere

Există și compuși care au în moleculă mai mulți atomi asimetrici. Numărul enantiomerilor pentru un compus chiral se calculează în funcție de numărul atomilor de carbon asimetrici (n).

2^n = numărul enantiomerilor

$\frac{2^n}{2}$ = numărul perechilor de enantiomeri

De exemplu, compusul obținut prin adiția acidului hipocloros la 2-butenă prezintă doi atomi de carbon asimetrici.

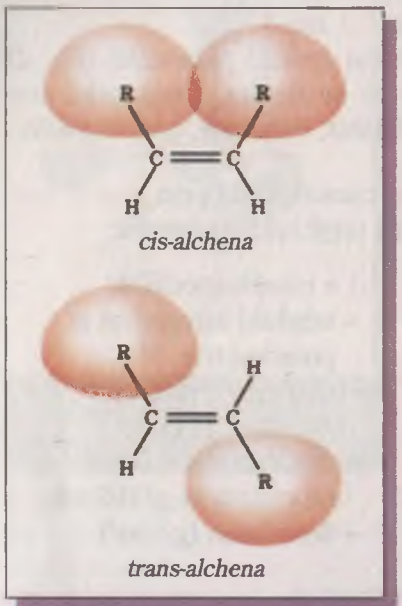


2- butenă — 3-cloro-2-butanol

2^2= 4 enantiomeri și $\frac{2^2}{2}$= 2 perechi

Proprietățile fiziologice ale enantiomerilor sunt diferite:

- (-) *nicotina* naturală este mult mai toxică decât (+) *nicotina* sintetică
- numai (-) *morfina* naturală are proprietățile drogului cunoscut sub acelasi nume.



Alchenele care prezintă izomerie geometrică sunt diastereoizomeri

Izomerii geometrici *cis* și *trans* sunt diastereoizomeri.

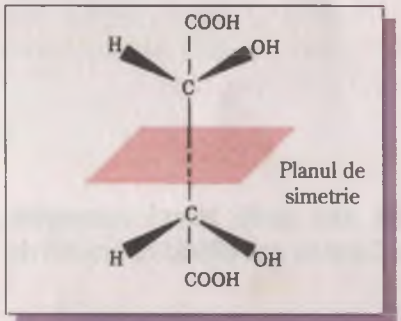
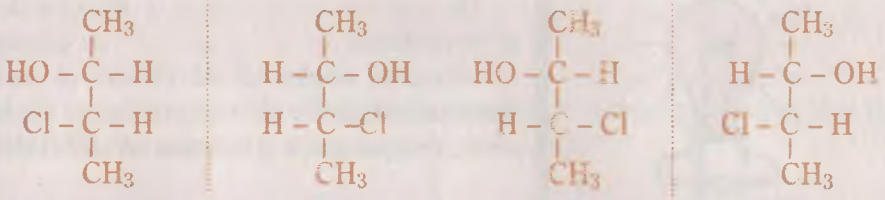


Fig. 3 Acidul mezotartric – planul de simetrie este situat între C_2 și C_3

Formulele de proiecție ale celor 4 enantiomeri sunt:

(1) (2) (3) (4)



Perechea I (+, –) Perechea a II –a (+, –)

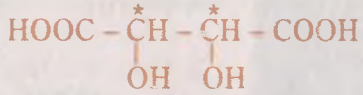
Relațiile dintre cei patru stereoizomeri sunt:

- Enantiomeri: (1) și (2); (3) și (4)
- Diastereoizomeri sunt: (1) sau (2) față de (3) sau (4)

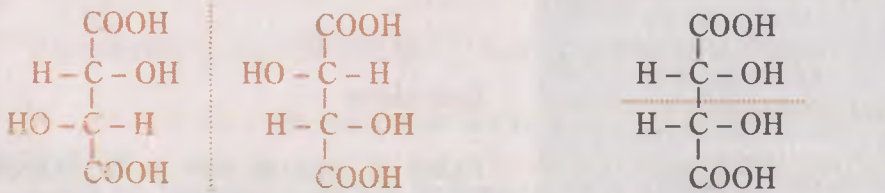
Diastereoizomerii sunt stereoizomeri care nu se află în relații obiect — imagine în oglindă.

În cazul în care cei doi atomi de carbon asimetrici au structură identică — au aceiași substituenți legați la atomi de carbon asimetrici — numărul enantiomerilor se reduce la jumătate; un astfel de compus prezintă trei stereoizomeri: o pereche de enantiomeri și o formă *mezo inactivă* din punct de vedere optic datorită compensării interne, numită *mezoformă* (fig. 3).

De exemplu, acidul tartric (acidul 2,3-dihidroxibutandioic) are 2 atomi de carbon asimetrici cu aceiași substituenți



Formulele de proiecție ale stereoizomerilor sunt:



Perechea de enantiomeri acidul (±) tartric

Mezoformă (moleculă achirală) acidul mezotartric

Chimistul german Emil Fischer a introdus (anul 1891) formule ce indică aranjamentul spațial al grupelor în jurul atomilor chirali, numite formule de proiecție Fischer; pentru aceste contribuții a fost recompensat cu premiul Nobel în 1902.

Izomeria optică are o importanță deosebită în sistemele biologice. Compușii naturali ce conțin atomi de carbon asimetrici se găsesc sub forma unui singur stereoizomer (enantiomer). Astfel, aminoacizii, proteinele, zaharidele și alți compuși naturali apar sub forma unui singur izomer steric optic activ, deoarece reacțiile în care se transformă acești compuși în celulele organismelor vii sunt catalizate de *enzime* – biocatalizatori a căror acțiune este stereospecifică, adică se formează molecule asimetrice sub forma unui singur enantiomer.

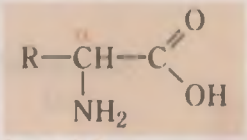
AMINOACIZI

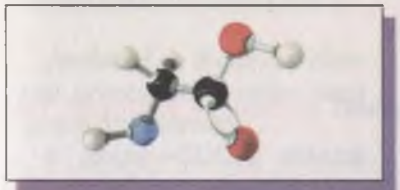
Reprezentarea structurii unei proteine — produsul policondensării α-aminoacizilor

Definiție. Tipuri de aminoacizi naturali

***Aminoacizii** sunt **compuși organici cu grupe funcționale mixte**, care conțin în molecula lor **grupe amino** (–NH_2) și **grupe carboxil** (–COOH).*

Aminoacizii care intră în compoziția proteinelor sunt α–aminoacizi — compuși în care atât grupa amino, cât și grupa carboxil sunt legate la același atom de carbon.





Glicina – model structural

Un număr de 20 α-aminoacizi se găsesc frecvent în structura proteinelor. Cei 20 de α-aminoacizi constituie alfabetul proteinelor. Distribuția lor calitativă și cantitativă într-o proteină determină caracteristicile ei chimice, valoarea ei nutritivă și funcțiile sale metabolice în organism. Dintre cei 20 de α-aminoacizi care se întâlnesc frecvent în proteine, organismul uman și al vertebratelor sintetizează 12 α-aminoacizi numiți aminoacizi neesențiali; ceilalți 8 α-aminoacizi, numiți aminoacizi esențiali, trebuie introduși prin alimentație.

În tabelul 3.1 sunt prezentate formulele unor aminoacizi mai des întâlniți.

Tabelul 3.1. Tipuri de α- aminoacizi naturali

Denumirea biochimică	Denumirea științifică	Abrevierea	Formula de structură a aminoacidului
Glicocol (Glicină)	Acid aminoetanoic Acid aminoacetic	Gli	$CH_2(NH_2)—COOH$
α – Alanină	Acid 2-aminopropanoic Acid α- aminopropionic	Ala	$H_3C—CH(NH_2)—COOH$
Valină	Acid 2-amino-3-metilbutanoic Acid α- aminoizovalerianic	Val	$H_3C—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$
Acid asparagic (Acid aspartic)	Acid 2-aminobutandioic Acid α- aminosuccinic	Asp	$HOOC—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
Acid glutamic	Acid 2-aminopentandioic Acid α- aminoglutaric	Glu	$HOOC—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
Lisină	Acid 2,6-diaminohexanoic Acid α, ε- diaminocapronic	Lis	$CH_2(NH_2)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$
Cisteină	Acid 2-amino-3-tiopropanoic Acid α- amino -β-tiopropionic	Cis	$CH_2(SH)—CH(NH_2)—COOH$
Serină	Acid 2-amino-3- hidroxipropanoic Acid α-amino-β- hidroxipropionic	Ser	$CH_2(OH)—CH(NH_2)—COOH$

La analiza celulelor și țesuturilor s-au pus în evidență aproximativ 150 de aminoacizi în formă liberă (în microorganisme) sau combinată, care nu se găsesc în proteine.

După numărul grupelor funcționale, aminoacizii pot fi clasificați ca:
- neutri
- acizi (aciditate redusă)
- bazici (bazicitate redusă)

Știai că ...

... Un grăunte de polen conține aproximativ:
- 15% proteine;
- 19 tipuri de enzime și coenzime;
- 15% zaharide;
- 5% grăsimi și uleiuri ce conțin în jur de 16 acizi grași;
- peste 10 vitamine diferite;
- pigmenți ce colorează polenul;
- 25 % pulbere ce conține elementele : Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, Ti ș.a.;
- 10% apă.

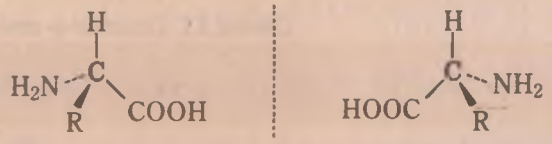
Activitatea individuală 1

1. Scrie formulele α – aminoacizilor ale căror denumiri sunt:
a) Acid α – aminoizocapronic (Leucină – Leu);
b) Acid α – amino- β- fenilpropionic (Fenilalanină – Fen);
c) Acid α- amino- β - hidroxibutiric (Treonină-Tre).
2. Clasifică aminoacizii din tabelul 3.1 și pe cei de la exercițiul anterior (ex. 1) în funcție de numărul grupelor amino și carboxil.

Aminoacizi (aa)
- monoaminomonocarboxilici (aa neutri): Gli, Ala, Val, Leu, Fen
- diaminomonocarboxilici (aa bazici): Lis
- monoaminodicarboxilici (aa acizi): Asp, Glu
- hidroxiaminoacizi: Ser, Tre
- tioaminoacizi: Cis

Dintre aminoacizii prezentați anterior, sunt aminoacizi esențiali: Val, Lis, Cis, Tre, Leu, Fen.

Cu excepția glicinei, toți α-aminoacizii sunt optic activi, deoarece au un atom de carbon asimetric.



Aminoacizii naturali (din proteine) aparțin seriei L. (rotesc planul luminii polarizate spre stânga).

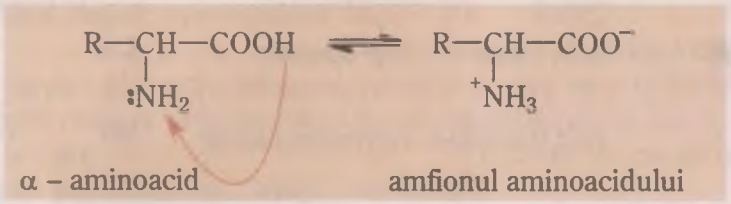
Proprietățile fizice ale aminoacizilor

Aminoacizii sunt substanțe solide, cristalizate, cu puncte de topire ridicate (peste 250°C), solubile în apă, insolubile în solvenți organici.

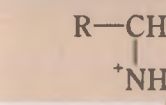
Proprietățile fizice ale aminoacizilor sunt tipice cristalelor ionice, deoarece atât în stare solidă, cât și în soluție, aminoacizii prezintă o structură de sare internă, numită amfion (ion dipolar).

În stare solidă, aminoacizii se află sub formă de amfioni.

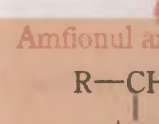
În soluție apoasă, aminoacizii există în proporție mare sub formă de amfion, alături de mici cantități de cation și anion ale aminoacidului.



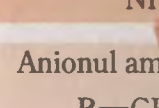
Cationul aminoacidului



Amfionul aminoacidului



Anionul aminoacidului



Amintește-ți!

Amfionul se formează datorită proprietăților celor două grupe funcționale:

- *grupa –COOH cedează H^+, având caracter acid;*
- *grupa $–NH_2$ acceptă H^+, având caracter bazic.*

Amintește-ți!

$pH = -lg[H_3O^+]$

Mediu
- *acid pH <7*
- *neutru pH =7*
- *bazic pH >7*

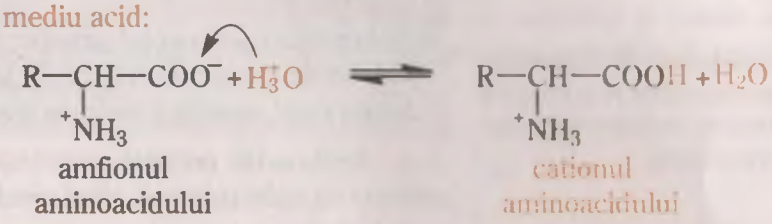
Rolă hârtie indicator pentru testarea mediului acido-bazic

PROPRIETĂȚILE CHIMICE ALE AMINOACIZILOR

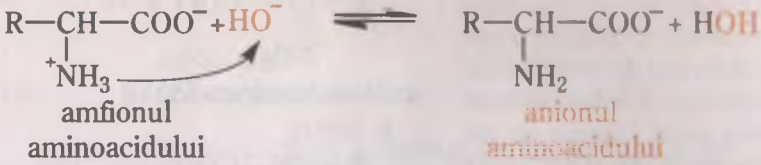
Reacțiile aminoacizilor cu soluții de acizi și baze. Caracterul amfoter

Datorită structurii amfionice, aminoacizii au caracter amfoter, adică în mediu acid se comportă ca baze (acceptă protoni), iar în mediu bazic se comportă ca acizi (cedează protoni).

În mediu acid:



În mediu bazic:



Datorită acestei comportări, la adăugarea unor cantități mici de acizi sau baze, acestea sunt neutralizate (ca în transformările prezentate anterior) și astfel *p*H-ul soluțiilor respective se menține aproximativ constant; soluțiile care se comportă în acest mod se numesc soluții tampon și sunt utilizate în domeniul biochimic.

Activitatea individuală 2

- Precizează structurile pe care le au următorii aminoacizi la valorile indicate ale *p*H-ului:

a) Glicină la *p*H =1;
b) Alanină la *p*H =12;
c) Lisină la *p*H = 2;
d) Acid asparagic la *p*H =13.

Activitate experimentală

Caracterul amfoter al aminoacizilor

- Pune în 2–3 eprubete cantități mici din aminoacizii pe care îi identifici în laboratorul de chimie (de care dispui cu acordul profesorului).
- Adaugă 2–3 mL de apă pentru solubilizarea aminoacizilor.
- Verifică *p*H-ul fiecărei soluții cu ajutorul indicatorilor (role de hârtie pentru *p*H, soluții).
- Adaugă în eprubetele cu soluții de aminoacizi câte o picătură de soluție HCl diluat sau o picătură de soluție de NaOH diluat.
- Verifică *p*H-ul soluțiilor obținute după adăugarea unor mici cantități de soluții de acizi sau baze, utilizând aceiași indicatori.

Se constată că *p*H-ul nu se modifică, culoarea indicatorilor este aceeași cu cea obținută în cazul soluțiilor anterioare.

Activitate experimentală

Identificarea aminoacizilor

1. Reacția cu sulfat de cupru

- Pune într-o eprubetă o cantitate mică de aminoacid.
- Adaugă 2–3 mL de apă pentru dizolvarea aminoacidului.
- Pune câteva picături dintr-o soluție de sulfat de cupru. Se va observa apariția unei colorații caracteristice, albastru intens.

2. Reacția cu clorură ferică

- Se repetă experimentul anterior, folosind în locul sulfatului de cupru o soluție de clorură ferică, $FeCl_3$ acidulată. Se observă apariția unei colorații roșii, specifică aminoacizilor.

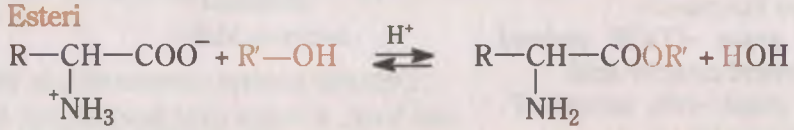
În organismele vii, decarboxilarea aminoacizilor este produsă de anumite microorganisme (*Bacterium coli*).

♦ Aminoacizii prezintă **proprietățile chimice ale grupei —COOH**, atât comune cu *acizii minerali*, cât și specifice; astfel pot participa la formarea de:

- **Săruri**

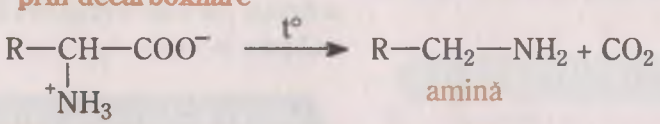
amfionul aminoacidului — sarea de sodiu a aminoacidului

- **Esteri**



esterul aminoacidului

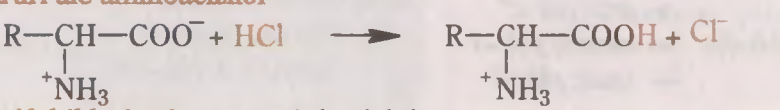
- **Amine — prin decarboxilare**



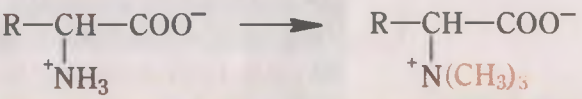
amină

♦ **Proprietățile chimice pentru grupa amino $-NH_2$** au loc și în cazul aminoacizilor, formându-se:

- **Săruri ale aminoacizilor**



- **N- Alchilderivați** cu agenți de alchilare



amfionul aminoacidului — săruri de trimetilamoniu ale aminoacizilor (Betaine)

- **α- Hidroxiacizi** în reacția cu acidul azotos (HNO_2)

α- hidroxiacid

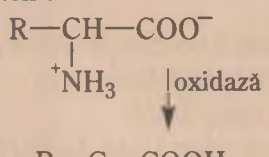
Reacții comune celor două grupe funcționale (–COOH, $–NH_2$). Reacții de condensare. Formarea peptidelor

Cea mai importantă proprietate a aminoacizilor o constituie posibilitatea de condensare intermoleculară, prin intermediul celor două grupe funcționale, cu formarea peptidelor. Peptidele sunt amide substituite la azot.

Știai că ...

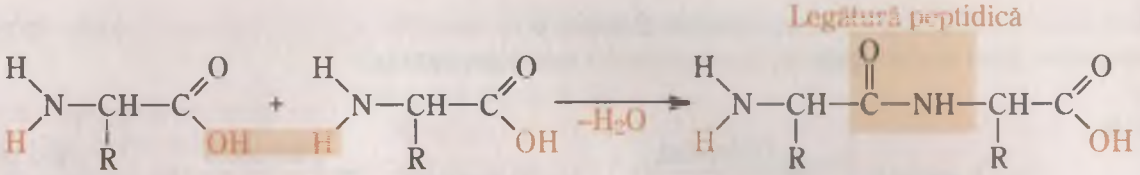
... Termenul de *betaină* se referă la derivatul de trimetilamoniu al glicinei și a fost atribuit deoarece acest compus se găsește în sfecla de zahăr (*Beta vulgaris-saccharifera*).

Reacția aminoacizilor cu acidul azotos — dezaminarea — este un proces biochimic prin care aminoacizii în exces, proveniți din hrană sau metabolismul proteinelor proprii organismelor, sunt degradați oxidativ la acizi cetonici:



Cetoacid

—CO—NH—
Legătura peptidică
(amidică)

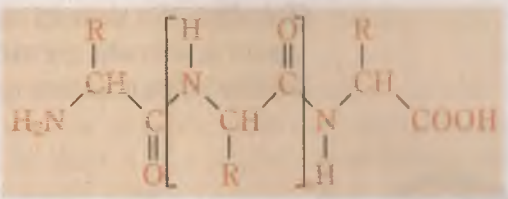


α – aminoacid α – aminoacid dipeptidă

La reprezentarea unei catene polipeptidice, de obicei la *stânga catenei* se scrie aminoacidul cu grupa **—NH_2** liberă, numit *aminoacid* **N–*terminal***, iar la capătul din dreapta catenei se scrie aminoacidul cu grupa **—COOH** liberă, numit *aminoacid* **C–*terminal***.

Numele peptidelor inferioare se formează din numele aminoacidului **C–*terminal*** la care se adaugă, ca prefix, numele radicalilor celorlalți aminoacizi componenți, începând cu aminoacidul **N–*terminal***.

Dipeptida formată se poate transforma în tripeptidă, apoi în tetrapeptidă, respectiv în polipeptidă (în funcție de numărul și natura aminoacizilor participanți). Polipeptidele se formează prin reacții repetate la ambele capete:

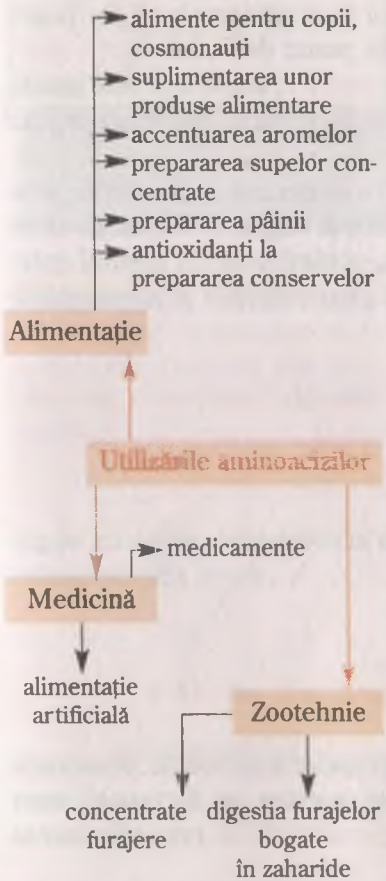


aminoacid N – *terminal* aminoacid C – *terminal*

Peptide
- simple — dacă se formează între molecule de aminoacizi identici
- mixte — când se formează între molecule diferite de aminoacizi

De exemplu, dintr-un amestec de glicină și α- alanină se obțin două dipeptide simple și două dipeptide mixte:

- $H_2N—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH$ Glicil-glicina (Gli-Gli)
- $H_2N—CH(CH_3)—CO—NH—CH(CH_3)—COOH$ Alanil-alanina (Ala-Ala)
- $H_2N—CH_2—CO—NH—CH(CH_3)—COOH$ Glicil-alanina (Gli-Ala)
- $H_2N—CH(CH_3)—CO—NH—CH_2—COOH$ Alanil-glicina (Ala-Gli)



Activitatea individuală 3

1. Scrie formulele și denumirile peptidelor care se reprezintă prin prescurtările:
a) Ala-Val-Cis; b) Gli-Gli-Gli; c) Ser- Ala-Glu; d) Val-Val.

2. Identifică printre structurile scrise peptidele simple și mixte și calculează conținutul procentual în azot al acestora.

Combinațiile formate din resturi de aminoacizi naturali unite între ele prin legături peptidice pot fi grupate în:

Peptide	← Hidroliză	Polipeptide	← Hidroliză	Proteine
2–10 resturi de aminoacizi		10–50 resturi de aminoacizi		până la peste 10 000 resturi de aminoacizi

Din clasa peptidelor și proteinelor fac parte numeroși compuși cu importanță vitală în fenomenele legate de functionarea normală a organismelor vii. Totodată, din această clasă fac parte multe substanțe toxice produse de plante și animale, germeni de boli sau substanțe de apărare a organismului împotriva acestora (hormoni, enzime, virusuri, antigeni, anticorpi ș.a.).

Alimente ce conțin proteine

PROTEINE

Generalități

Materia vie este formată din: proteine, zaharide, lipide, săruri minerale și apă. Acești constituenți sunt indispensabili vieții.

Cu toate acestea, după rolul pe care îl au în organismele vii, se poate face o ierarhizare a importanței lor. Atât din punct de vedere structural, cât și funcțional, proteinele au cel mai important rol; acest fapt este justificat și de numele lor care, în traducere din limba greacă, înseamnă *primul* (*proteios* = principal, cel dintâi).

Proteinele constituie materia de bază a vieții pentru că însușirile materiei vii (organizarea celulară și supracelulară, reglarea activității celulare, creșterea și înmulțirea, excitabilitatea, schimburile cu mediul exterior, adaptarea, evoluția ș.a.) se realizează prin *calitățile și proprietățile* acestora.

Proteinele descoperite în 1838, sunt recunoscute ca fiind componentele principale ale celulelor; reprezintă mai mult de 50% din materia uscată a organismului.

Proteinele sunt utilizate în organism în special pentru „construirea" și refacerea celulelor; totodată, prin degradarea lor chimică, restul organic se transformă în hidrați de carbon și grăsimi, producând energie.

*Proteinele sunt produși naturali cu structură macromoleculară, alcătuite din **lanțuri peptidice** cu mase moleculare înalte, de la aproximativ 10 000 până la câteva milioane.*

Analiza elementală a proteinelor arată că în compoziția acestora se găsesc elementele specifice aminoacizilor (C, H, O, N), dar și alte elemente: S, P, Fe, Cu ș.a.

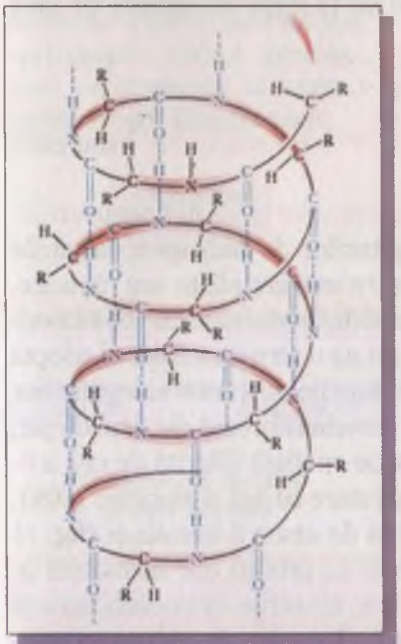
*Proteine: structura primară, secundară, terțiară

În *arhitectura chimică* a moleculelor proteinelor se disting trei *niveluri de organizare:*

- structura primară
- structura secundară
- structura terțiară

Structural, din punct de vedere al naturii grupelor funcționale, proteinele sunt *poliamide;* unitățile de bază din care acestea se formează sunt aminoacizii care se unesc, rezultând *lanțuri polipeptidice* prin eliminarea moleculelor de apă.

Cele mai multe proteine au forma unei spirale (elice):
- keratina (α) din păr
- fibroina din mătase
- miozina din mușchi



Structura sub forma de elice (α-helix) reprezintă cel mai important și comun aranjament spațial al proteinei

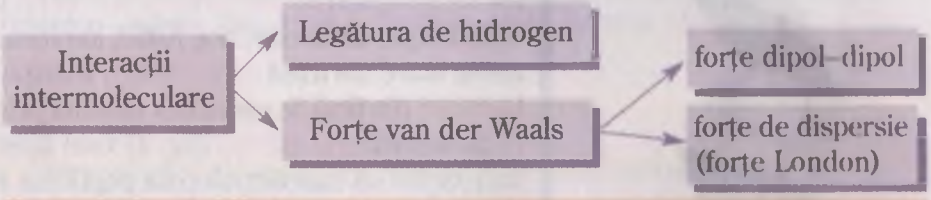
Structurile și formele spațiale pe care le adoptă lanțurile polipeptidice ale proteinelor sunt foarte complexe și variate și sunt determinate în cea mai mare măsură de:

- numărul de resturi de aminoacizi, de natura acestora și de ordinea în care se succed în structura proteinei (secvență);
- interacțiile intramoleculare și intermoleculare dintre grupele funcționale sau resturile de hidrocarbură (radicali) prezente în structura lanțului proteic.

Existența acestor parametri structurali explică marea diversitate a proteinelor și specificitatea acestora.

Structura primară, secundară și terțiară a proteinelor determină diferențele atât de mari între *funcțiile și rolurile fiziologice pe care le au acestea în organismele vii.*

Pentru înțelegerea noțiunilor referitoare la tipurile de structuri ale proteinelor, este necesar să ne amintim care sunt principalele *interacțiuni intermoleculare.* În clasa a IX-a ai aflat că, în funcție de natura moleculelor, forțele de atracție intermoleculare sunt mai puternice, dacă moleculele sunt mai polare, sau mai slabe, în cazul moleculelor puțin polare. Astfel, acestea se clasifică în:



Legătura de hidrogen > forțe dipol–dipol > forțe de dispersie

Legăturile de hidrogen (punțile de hidrogen) sunt atracții de natură electrostatică, puternice dar mai slabe decât legăturile ionice.

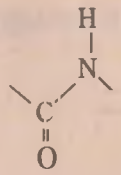
Legăturile de hidrogen se formează între molecule puternic polare care conțin atomi de hidrogen și un element cu electronegativitate mare și volum mic (F, O, N).

În structura lanțurilor proteice, legăturile de hidrogen se formează intramolecular, între grupele amidice (peptidice), între două porțiuni ale aceleiași catene:

$$-NH \ldots O = C$$

sau intermolecular (între catene diferite), la care pot participa și alte grupe funcționale libere (de exemplu, grupe –COOH ale aminoacizilor dicarboxilici).

Legăturile van der Waals reprezintă atracții moleculare mai slabe decât legăturile de hidrogen și acestea se stabilesc în special între resturile hidrocarbonate ale aminoacizilor.



legătură amidică

***Structura primară** a proteinelor este definită prin numărul, tipul și succesiunea aminoacizilor din structura catenei polipeptidice a lanțului macromolecular.*

De exemplu, o tripeptidă care conține resturi de α-alanină, lisină și acid glutamic prezintă șase structuri, în funcție de succesiunea celor trei aminoacizi.

Ala – Lis – Glu	Lis – Ala – Glu	Glu – Ala – Lis
Ala – Glu – Lis	Lis – Glu – Ala	Glu – Lis – Ala

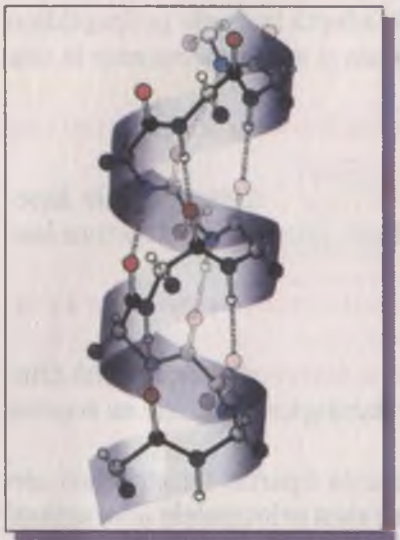


Fig. 4. Structura spiralată a α-keratinei (α-elice)

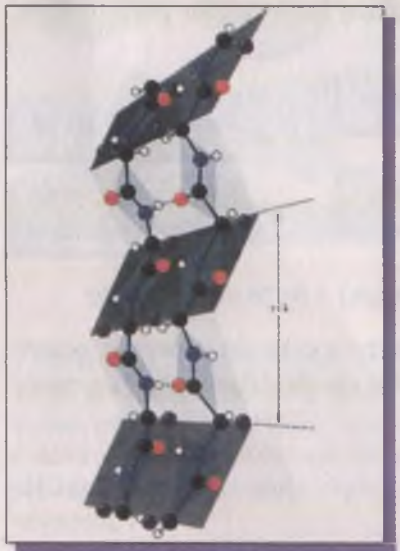


Fig. 5. Structura β-keratinei

Fig. 6. Structura secundară și terțiară a mioglobinei

Rezolvă!

Reprezintă formulele structurale ale celor șase tripeptide izomere și identifică particularitățile structurale ale acestora.

Structura secundară *definește modul în care catena polipeptidică se orientează într-o formă regulată, justificată de existența și numărul legăturilor de hidrogen intramoleculare.*

După cum s-a precizat anterior, atomul de H legat de atomul de azot amidic formează legături de hidrogen

$$-NH \ldots O=C$$

între două porțiuni ale aceleiași catene (legături intramoleculare) sau între catene diferite – legături intermoleculare.

Existența acestor legături de hidrogen intramoleculare definește structura secundară a proteinelor. Datorită legăturilor de hidrogen, lanțurile polipeptidice nu sunt drepte, ci într-o oarecare măsură pliate sau răsucite.

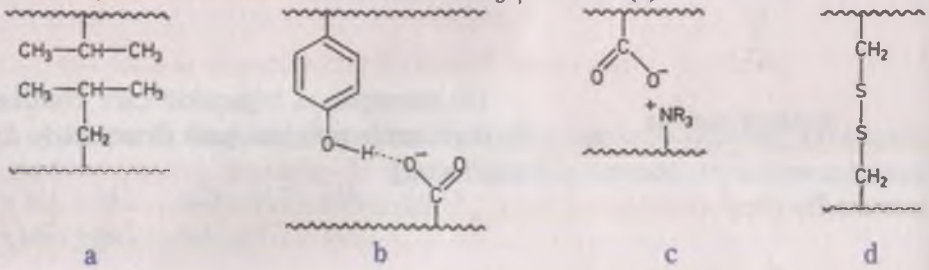
Studiile făcute asupra structurii unor peptide și proteine au scos în evidență faptul că *macromoleculele peptidice nu au o formă extinsă,* ci adoptă *forme pliate* sau *forme spiralate* (α-elice), în funcție de numărul legăturilor de hidrogen din același lanț. Astfel, keratina, proteina fibroasă din firul de păr, are în stare normală (α-keratină), o dispoziție spațială diferită de cea a β-keratinei din firul de păr extins (obținut prin tratare cu apă și alungire 100%).

Structura α-keratinei (fig. 4) este diferită de cea a β-keratinei (fig. 5) prin faptul că macromolecula peptidică este în primul caz încolăcită în formă de spirală (elice α). În structura α-elice, resturile hidrocarbonate R sunt astfel aranjate ca să permită formarea de legături de hidrogen între spirele elicei, legături care conferă stabilitate întregului edificiu. Elicea poate fi comparată cu o scară în spirală, și fiecare treaptă reprezintă un rest de aminoacid.

Structura terțiară *este determinată de modul de legare a lanțurilor polipeptidice între ele. Acest nivel de organizare structurală reprezintă rezultatul interacțiilor dintre resturile aminoacizilor din catenele polipeptidice.*

Aceste interacții pot fi:

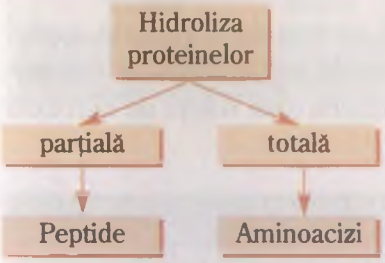
- *legături van der Waals* între resturile hidrocarbonate, radicalii alchil R (a);
- *legături de hidrogen* — determinate de grupele carboxil, – COOH, ale aminoacizilor dicarboxilici (b);
- *legături covalente* de tip S – S formate prin unirea a două grupe – SH din cisteină (d);
- *atracții electrostatice* între ionii $-\overset{+}{N}H_3$ și COO^- (c).



Structura cuaternară reprezintă nivelul de organizare cel mai înalt al proteinelor și este rezultatul interacției intermoleculare dintre catenele polipeptidice independente care au structuri primare, secundare și terțiare bine definite.

Știai că ...

... Organismul adultului își reînnoiește zilnic, în mod normal, aproximativ 400 g proteine, ceea ce înseamnă că aceeași cantitate este distrusă zilnic.



Conținutul în proteine al unor alimente:
g proteine / 100 g produs

Alimentul 100 g	Grame proteine
Carne slabă	18
Carne de pui	20
Fasole soia	32
Mazăre (boabe)	5,8
Orez	6,2
Lapte proaspăt	3
Fulgi de porumb	7,4
Pâine neagră	9

Se recomandă ca toți cei 8 aminoacizi esențiali (vezi **Aminoacizi**) să fie asigurați cu proteine de origine animală (carne, ouă, lapte).

PROPRIETĂȚILE PROTEINELOR

Proteinele sunt substanțe solide, în general amorfe; au fost izolate și proteine în stare cristalizată (albumine, hemoglobină). Majoritatea proteinelor sunt solubile în apă; unele proteine sunt solubile numai în soluții de electroliți, iar un număr redus sunt insolubile.

Reacția de hidroliză a proteinelor

Principala proprietate a proteinelor este hidroliza, în urma căreia se obțin amestecuri de α-aminoacizi. Hidroliza poate avea loc în mediu acid, bazic sau enzimatic.

Această proprietate stă la baza studierii și descifrării structurii proteinelor, având importanță fundamentală pentru alimentația și dezvoltarea organismelor animale.

Digestia și asimilația proteinelor

Organismul omenesc nu folosește proteine alimentare ca atare, ci *aminoacizi* care se formează prin *hidroliza* acestora în *procesul digestiei*. Hidroliza proteinelor are loc în mai multe etape succesive, fiecare etapă fiind catalizată de enzime specifice. După locul în care se petrece digestia, se poate vorbi de *digestie gastrică* și *digestie intestinală*.

Digestia gastrică este efectuată de enzimele sucului gastric (proteaze), în prezența acidului clorhidric din stomac, care activează o enzimă (pepsina) și transformă macromoleculele proteinelor în *polipeptide*. În *intestinul subțire*, produsele digestiei din stomac vin în contact cu alte enzime care, după procese repetate (hidrolize), formează *aminoacizi*.

Aminoacizii proveniți din proteinele din hrană sunt utilizați de organism, în primul rând pentru a-și forma propriile sale proteine necesare creșterii, refacerii țesuturilor și sintezei de enzime și hormoni. Aminoacizii în exces, introduși prin hrană, sau cei proveniți din metabolismul normal al proteinelor sunt dezaminați; restul organic este transformat în *glucide sau lipide*, adică în „combustibili", servind la producerea de energie.

Reacția de denaturare a proteinelor

Denaturarea reprezintă modificarea ireversibilă a structurii lanțurilor macromoleculare; de exemplu, prin ruperea legăturilor de hidrogen dintre lanțuri, conformația naturală a proteinelor se schimbă și, totodată, se modifică aspectul, proprietățile fizice, chimice și biochimice.

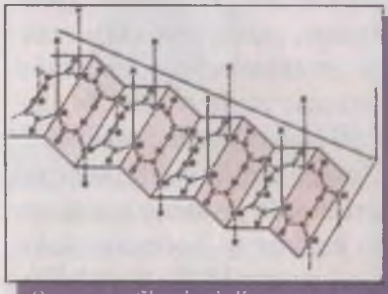
Ciupercile au un conținut important de proteine

Știai că ...

... Pentru adulți, rația de proteine recomandată de nutriționist este de 0,79 g/kg corp; pentru copii, această rație este cel puțin dublă.

Atenție!

Notează substanțele și ustensilele folosite, observațiile și concluziile, în tabelul activității experimentale!



Structura fibroinei din mătasea naturală

Denaturarea se produce sub acțiunea unor agenți:
— fizici: căldură, radiații, ultrasunete ș.a.;
— chimici: acizi sau baze tari, electroliți.

Proteina denaturată nu-și mai reface structura și proprietățile inițiale. Un exemplu foarte cunoscut de denaturare a unei proteine îl reprezintă coagularea albușului de ou.

Reacții de identificare a proteinelor

Reacția biuretului constă în tratarea unei soluții alcaline a unei proteine cu soluție de sulfat de cupru, $CuSO_4$. Se formează combinații complexe de culoare violetă sau albastru–violacee între aminoacizii proteinei și ionii de Cu^{2+}.

Reacția xantoproteică reprezintă reacția proteinelor cu acidul azotic, HNO_3, concentrat; în urma reacției se formează nitroderivați de culoare galbenă, culoare care se intensifică la adăugarea unei soluții de hidroxid alcalin, devenind portocalie.

Activitate experimentală

Prepararea soluției de proteină

- Amestecă albușul unui ou cu aproximativ 100 mL apă distilată.
- Filtrează soluția obținută (puțin tulbure) printr-o bucată de pânză curată.

Filtratul obținut îl vei folosi în experimentele următoare.

Hidroliza proteinelor

- Toarnă într-o eprubetă 2–3 mL soluție de proteină preparată anterior.
- Adaugă 3 mL soluție de hidroxid de sodiu, NaOH.
- Încălzește amestecul până la fierbere, câteva minute, până când precipitatul proteinei denaturate s-a dizolvat. Din soluție se degajă amoniac, ușor sesizat după miros.
- Adaugă aproximativ 1 mL soluție acetat de plumb, $(CH_3COO)_2Pb$, 10%.

Se formează un precipitat negru, specific sulfurii de plumb. Așadar, proteina din ou (albumina) conține sulf.

Denaturarea proteinelor

- Introdu într-o eprubetă 3–4 mL soluție de proteină preparată anterior.
- Încălzește conținutul eprubetei până la formarea precipitatului alb.
- Toarnă apă distilată în eprubetă.
- Introdu în altă eprubetă 3–4 mL soluție de proteină preparată și 1 mL soluție de acid clorhidric concentrat.

În ambele eprubete precipită proteina denaturată, coagularea acesteia fiind ireversibilă.

Reacția biuretului

- Pune într-o eprubetă 2–3 mL soluție proteină preparată anterior.
- Adaugă 2–3 mL soluție hidroxid de sodiu 40%.
- Fierbe 5–6 minute până la dizolvarea proteinei precipitate.

- Toarnă aproximativ 1 mL soluție saturată de sulfat de cupru.

Coloratia violet-albastră apare datorită formării combinației complexe între aminoacizi și ionii de Cu^{2+}.

Reacția xantoproteică

- Introdu într-o eprubetă 2–3 mL soluție de proteină preparată anterior.
- Adaugă 1 mL soluție acid azotic concentrat.
- Încălzește conținutul eprubetei 1–2 min. Apariția culorii galbene se datorează formării unor nitroderivați.
- Adaugă 2–3 mL soluție de hidroxid de sodiu 20% .

Culoarea se intensifică, devenind portocalie.

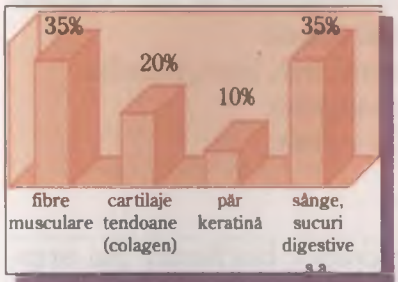


Fig. 7 Distribuirea proteinelor în corpul omenesc.

FUNCȚIILE PROTEINELOR ÎN CORPUL OMENESC

Proteine (fig. 7)

- **Enzime și hormoni** — catalizează și reglează reacțiile care au loc în organism
- **Mușchi și tendoane** — asigură mișcarea corpului
- **Piele și păr** — constituie învelișul exterior al corpului
- **Antibiotice** — asigură protecția împotriva bolilor
- **Suport structural** — se realizează în combinație cu alte substanțe din oase

Datorită multitudinii funcțiilor, proteinele se găsesc în *forme și mărimi variate și complexe.*

Proteinele fibroase:

- sunt insolubile în apă sau în soluții de electroliți;
- nu sunt hidrolizate enzimatic (cu excepția colagenului);
- au structură fibroasă formată din catene moleculare lungi, bine împachetate, ce prezintă legături puternice intercatenare.

CLASIFICAREA PROTEINELOR

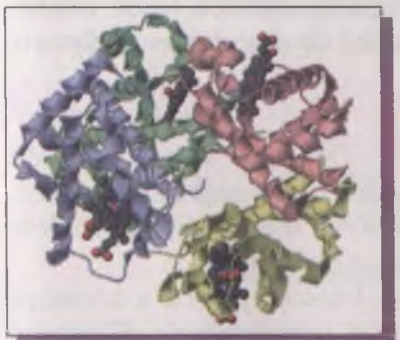
Proteinele se pot clasifica după mai multe criterii, cel al solubilității în apă fiind frecvent utilizat.

Proteine

- *insolubile* — Proteine fibroase (scleroproteine)
- *solubile* — Proteine → Globulare
  - Proteide (heteroproteine)

Proteine fibroase

- **Colagenul** — proteina care reprezintă componenta principală a cartilajelor și pielii, a țesuturilor conjunctive, a oaselor, a tendoanelor, este proteina cea mai des întâlnită la vertebrate
- **Keratina** — proteina care formează stratul exterior al pielii și părului oamenilor; la animale, se găsește în solzi, copite, pene, având rolul de a proteja organismul
- **Fibroina** — componenta fibroasă din mătasea naturală
- **Fibrinogenul** — se găsește în plasma sanguină, fiind responsabil de coagularea sângelui (vindecarea rănilor)
- **Proteinele musculare** — au rolul determinant în construcția musculară prin cele două componente importante: miozina și actina



Model structural — proteina

Fig. 8. Molecula hemoglobinei

Hemoglobina + O_2 ⇆ Oxihemoglobina

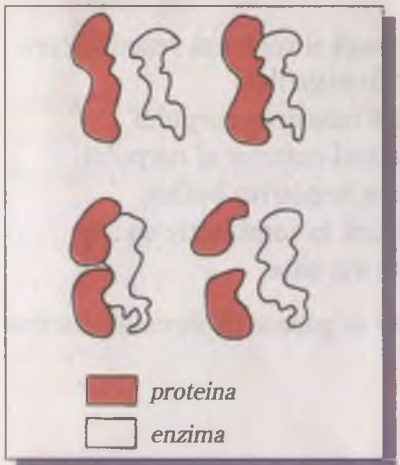


Fig. 9. Actiunea enzimelor

Uniunea Internațională de Biochimie a propus în 1964 o clasificare a enzimelor, pe baza căreia s-a putut stabili și o nouă nomenclatură; astfel, enzimele se împart în șase clase:

- Oxireductaze — catalizează reacțiile de oxidoreducere
- Transferaze — catalizează transferul diferitelor grupe
- Hidrolaze — catalizează procese de hidroliză
- Liaze — catalizează procesele în care se desfac legături chimice
- Izomeraze — catalizează rearanjarea spațială intramoleculară
- Ligaze — catalizează formarea unor noi legături chimice

Proteine globulare

Proteinele globulare sunt cele mai răspândite în natură; au formă sferică, sunt solubile în apă și formează soluții coloidale cu apa.

Câteva dintre proteinele globulare importante:

- Hemoglobina (Hb) — este o proteină respiratorie care transportă oxigenul prin organism și dă culoare roșie sângelui (fig. 8); s-au descoperit mai mult de 100 de tipuri de hemoglobină umană.
- Albuminele — se găsesc în serul sanguin, ouă, lapte, mușchi.
- Globulinele — se întâlnesc în plasma sanguină.
- Gluteinele — reprezintă proteinele din cereale.

*Enzime

- Enzimele — sunt biocatalizatorii proceselor biochimice din organism. Au rol determinant în metabolism și contribuie esențial la reglarea acestuia. Spre deosebire de catalizatorii obișnuiți, o enzimă catalizează, în general, o singură reacție (fig. 9).

Enzimele care conferă specificitate reacțiilor pe care le catalizează sunt proteine. Ele acționează independent (enzime proteice) sau împreună cu coenzime (neproteice).

Datorită naturii lor proteice, enzimele prezintă proprietățile fizico-chimice specifice acestor macromolecule. Cataliza enzimatică prezintă particularități care o deosebesc de cataliza chimică. Cea mai importantă deosebire între cataliza enzimatică și cea chimică constă în *specificitatea mare de acțiune a enzimelor*, concretizată în capacitatea lor de a cataliza transformarea unui singur substrat sau a unui grup de substrate, înrudite structural.

Multe enzime au fost denumite prin adăugarea sufixului *aza* la numele substratului a cărui transformare o catalizează. Altele au terminologii proprii. De exemplu, enzimele care catalizează scindarea prin hidroliză a proteinelor se numesc *proteinaze*.

Ribonucleaza, enzima care hidrolizează *acidul ribonucleic* (ARN) este formată din 124 de aminoacizi; *pepsina, chimiotripsina și tripsina sunt enzime din sucul pancreatic*.

Procesele chimice catalizate de enzime sunt de 10^8 până la 10^{20} de ori mai rapide decât cele necatalizate. Cea mai mare parte a creșterii vitezei de reacție este determinată de poziționarea exactă a substratului (fig. 9), în ceea ce privește apropierea și orientarea față de gruparea catalitică. Unele enzime sunt adaptate biologic atât pentru *funcția catalitică*, cât și *pentru cea reglatoare*.

Importanța practică a enzimelor

- Enzimele sunt „instrumente" de cercetare a metabolismului, de cunoaștere a mecanismelor de reglare și control care îi sunt caracteristice.
- În medicină — concentrațiile enzimelor din țesuturi și din lichidele corpului servesc ca indicatori pentru starea metabolică.
- În chimia alimentară — enzimele se folosesc pentru a investiga timpul necesar proceselor de sterilizare sau pasteurizare a diferitelor alimente; de exemplu, fosfatazele și amilazele se folosesc în industria laptelui pentru testarea procesului de pasteurizare.

● Botanica și agrochimia aplică analiza enzimatică în cercetarea fiziologiei plantelor, în metabolismul unor boli de plante, în controlul calității unor produse vegetale, în cercetări ale biologiei solului.

● În industria chimică — enzimele sunt utilizate ca reactivi chimici de analiză și ca reactivi chimici de sinteză.

● În industria medico-farmaceutică enzimele se utilizează mult pentru tratarea unor maladii; de exemplu, pepsina izolată din peretele stomacal și din sucul gastric se utilizează pentru vindecarea bolilor gastrice; un amestec de proteinaze, amilază, lipază, celulază intră în constituția unor medicamente indicate în dispepsiile datorate digerării defectuoase a alimentelor.

*Hormoni

Hormonii sunt proteine produse de glandele endocrine (*insulina, calcitonina, adrenalina, noradrenalina* ș.a.); ei stimulează activitatea unor organe care, la rândul lor, inițiază și controlează activități importante ale organismului.

De exemplu, *insulina* reglează metabolismul zaharidelor, controlând nivelul glucozei din sânge. Insulina este o proteină globulară alcătuită din două polipeptide cu 21, respectiv 30 resturi de aminoacizi. În structura acesteia s-au identificat 17 tipuri de aminoacizi (fig. 10).

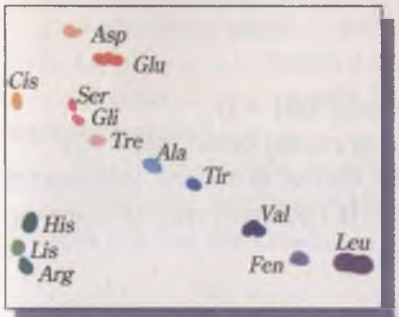


Fig. 10. Cei 17 aminoacizi din structura insulinei pot fi separați utilizând cromatografia pe hârtie (tredare parțială)

Ocitocina, hormonul secretat de neurohipofiză, influențează contracția musculaturii netede a uterului și expulzarea fătului, precum și eliminarea laptelui din glandele mamare în timpul alăptării.

Calcitonina, hormon secretat de glanda tiroidă alături de *paratirina (parathormonul)* secretat de glandele paratiroide stimulează metabolismul fosforului și al calciului.

Adrenalina și noradrenalina, hormoni secretați de glandele suprarenale, stimulează contracția musculaturii netede, accelerarea ritmului cardiac, vasoconstricția, punerea în circulație a lipidelor din țesutul adipos.

Hemoglobina face parte din categoria proteidelor, fiind formată dintr-o proteină incoloră — globina (96%) — și o substanță intens colorată — hemul (4%), de care se leagă atomul de fier.

*Proteide

Proteidele (heteroproteinele) sunt combinații între o proteină și o componentă neproteică numită grupă prostetică. Ele se apropie, prin proprietățile lor, de proteinele solubile.

Proteidele, numite și proteine conjugate, se clasifică după natura grupei prostetice. Câteva dintre acestea sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Tipuri de proteide

Tipul proteidei	Grupa prostetică	Exemple
Fosfoproteide	Resturi de acid fosforic legate în formă esterică la grupa –OH	Cazeina din lapte
Lipoproteide	Resturi de gliceride	Membrane celulare
Metaloproteide	Metale legate de compuși organici	Hemocianele din sângele moluștelor și al melcilor conțin cupru (de aceea au sânge albastru)
Glicoproteide	Resturi de zaharidă	Albumina Mucoide (în ochi și în glande submaxilare)
Nucleoproteide	Acizi nucleici	Bacterii, virusuri, celule vii

Nucleoproteidele au rol fundamental în alcătuirea, dezvoltarea și diviziunea celulei vii, animale sau vegetale.

Acizii nucleici sunt compuși macromoleculari alcătuiți din acid fosforic, o monozaharidă și o combinație heterociclică ce conține azot.

Pe lângă importanța biologică, proteinele au și importante utilizări practice. Din cele mai vechi timpuri, din *lână și mătase* se fac *țesături*, din *coarne* se fac *piepteni, nasturi*, iar din *pielea tăbăcită a animalelor* se confecționează *încălțăminte* și *îmbrăcăminte*. Proteinele extrase din oase, cartilaje și resturi de piele formează, prin fierbere cu apă, *clei*. Cel mai utilizat clei este cunoscut sub numele de *gelatină*, care se folosește în arta culinară și la prepararea peliculelor fotosensibile. Acestea reprezintă numai câteva dintre aplicațiile practice ale proteinelor.

APLICAȚII — AMINOACIZI, PROTEINE

1. Completează corespunzător spațiile libere:

a. Aminoacizii sunt compuși organici cu grupe funcționale ..... care conțin o grupă ..... și o grupă – COOH.

b. Proteinele sunt compuși naturali macromoleculari care conțin legături peptidice de tipul ..... .

c. Aminoacizii care ..... se numesc aminoacizi esențiali.

d. Stuctura primară este definită prin .... și ..... aminoacizilor din structura catenei polipeptidice.

2. Alege afirmația / afirmațiile corectă / corecte:

a. Valina este un aminoacid monoaminodicarboxilic.

b. La *p*H = 12, alanina se află sub formă de cation.

c. Nucleoproteidele au ca grupă prostetică acizi nucleici.

d. Insulina este hormonul care reglează metabolismul zaharidelor, controlând nivelul glucozei din sânge.

e. Proteinele conjugate dau prin hidroliză numai α-aminoacizi.

f. Nucleoproteidele se găsesc în toate celulele vii.

3. a. Reprezintă formulele structurale ale peptidelor: lis-val-ser și glu-cis-ala.

b. Calculează conținutul procentual în azot al tripeptidelor de la punctul a.

4. Câte tripeptide se pot forma dintr-un amestec ce conține glicină și valină?

5. Scrie formulele structurale ale speciilor chimice pentru:

a. Lisina în mediu acid (*p*H = 1).

b. Acidul glutamic în mediu bazic (*p*H = 12).

6. Precizează care dintre următorii aminoacizi reacționează cu 2 moli HCl pentru 1 mol de compus:

a. Acidul glutamic;

b. Lisină;

c. Glicocol;

d. Valină.

7. O tripeptidă formează la hidroliză parțială cis-gli și gli-cis. Știind că raportul molar glicină: cisteină în tripeptidă este 1:2, determină:

a. formula structurală a tripeptidei și denumirea acesteia;

b. numărul de sarcini pozitive ale tripeptidei în mediu puternic acid;

c. numărul de sarcini negative ale tripeptidei în mediu puternic bazic.

8. Prin hidroliza unei anumite cantități dintr-o peptidă s-au format 30 g aminoacid monoaminomonocarboxilic cu 18,66% azot și 17,8 g din alt aminoacid monoaminomonocarboxilic cu 15,74% azot. Stabilește structurile posibile ale peptidei.

9. Calculează masa moleculară (aproximativă) a hemoglobinei, dacă aceasta poate transporta 4 molecule de O_2 legate fiecare de câte un atom de fier, știind că hemoglobina conține 0,33% fier.

10. Alege tripeptida/tripeptidele care au aceeași compoziție procentuală cu gli-gli-val:

a. ala-ala-ala;

b. gli-gli-ser;

c. gli-val-gli;

d. ala-gli-ala.

11. Prin analiza a 16 g peptidă cu masa moleculară 160 g/mol s-au identificat 7,2 g carbon, 1,2 g hidrogen și 2,8 g azot. Determină:

a. Formula moleculară a peptidei.

b. Aminoacidul ce intră în structura peptidei și masa acestuia, necesară pentru a obține cele 16 g peptidă.

c. Formula structurală a peptidei.

*12. Reacționează 1,2 moli α-aminoacid cu 110,4 g etanol și rezultă 243,6 g produs ce are un conținut procentual de 53,2 % carbon.

a. Determină formula moleculară a α-aminoacidului și reprezintă formula structurală a acestuia.

b. Scrie formulele structurale ale aminoacizilor izomeri cu cel identificat la punctul a.

TEST DE EVALUARE

1. Alege termenul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile următoare:

a. Denumirea uzuală a acidului 2-amino-3-hidroxipropanoic este ..... (cisteină /serină).

b. La *p*H = ... valina este sub formă de cation (12/1).

c. Reacția ..... constă în tratarea unei soluții de proteine cu acid azotic concentrat (xantoproteică/biuretului).

d. Nucleoproteidele au grupa prostetică .....(metale/acid nucleic).

2. Stabilește corespondența dintre compușii coloanei A și afirmațiile indicate în coloana B, înscriind în dreapta cifrelor din coloana A, literele corespunzătoare din coloana B:

A	B
1. Gluteine	a) Sunt proteine întâlnite în serul sanguin, lapte, ouă ș.a.
2. Colagen	b) Este o fosfoproteidă
3. Fibrinogen	c) Sunt proteine din cereale
4. Albumine	d) Fac parte din categoria proteinelor fibroase
5. Caseină	e) Este componenta principală a oaselor, tendoanelor, pielii
	f) Sunt proteine globulare
	g) Este proteina fibroasă din plasma sanguină

3. Scrie formulele structurale ale compușilor indicați:

a. Amfionul alaninei;

b. Glicina în mediul puternic acid (*p*H=1);

c. Ala –Cis.

4. Justifică afirmația:

Proteinele — substanțe esențiale pentru menținerea structurii și funcționării organismelor vii.

*5. O cantitate de 0,1 moli dintr-un aminoacid reacționează cu 80 g soluție de hidroxid de potasiu 14%; aceeași cantitate de aminoacid degajă 2,24 L gaz N_2 (c.n.) în reacția cu acidul azotos, HNO_2. Aminoacidul poate fi:

a. Lisina;

b. Serina;

c. Valina;

d. Acidul glutamic;

e. Glicina.

6. La hidroliza acidă a unei peptide s-au obținut 7,12 g alanină și 11,68 g lisină.

a. Calculează raportul molar alanină: lisină.

b. Determină masa de alanină ce se obține prin hidroliza a 2 moli de peptidă.

c. Scrie formulele structurale posibile ale peptidelor care au compoziția precizată anterior.

ZAHARIDE

Știai că ...

... Pe parcursul unui an, aproximativ $2 \cdot 10^{11}$ tone de CO_2 sunt luate din atmosferă și transformate prin fotosinteză. În același timp, aproximativ $15 \cdot 10^{11}$ tone de O_2 sunt eliberate în atmosferă în urma fotosintezei și $5 \cdot 10^{11}$ tone de compuși organici sunt sintetizați.

Hidrații de carbon sunt cei mai răspândiți constituenți organici ai plantelor; ei nu sunt numai o importantă sursă de energie pentru organismele vii, ci constituie și componenți însemnați ai țesuturilor de susținere în plante (și în unele animale); acesta este cel mai însemnat rol al celulozei — parte importantă a lemnului, bumbacului, inului ș.a. Zaharidele se întâlnesc pretutindeni, în orice moment al existenței noastre: hârtia pe care este tipărită această carte se fabrică din celuloză, bumbacul este folosit pentru îmbrăcăminte, iar lemnul, pentru mobilă, case ș.a. Făina conține în principal amidon, și tot amidonul este componentă majoră a multor alte plante utilizate ca alimente: orezul, fasolea, cartofii, porumbul, mazărea ș.a.

Generalități

Zaharidele (hidrații de carbon) reprezintă o clasă importantă de **compuși organici naturali**, cu o largă răspândire atât în regnul vegetal, cât și în cel animal. Acestea sunt, alături *de grăsimi, proteine, vitamine și unele săruri minerale*, **componente esențiale ale hranei** (fig. 11).

Zaharidele intră în **compoziția celulelor vii** prin prezența lor în structura **acizilor nucleici**; astfel, ele au un rol important și în biosinteza proteinelor.

Zaharidele sunt sintetizate de către plantele verzi prin procesul de **fotosinteză**:

$$n CO_2 + n H_2O + \text{Energia luminii solare} \xrightarrow{\text{Clorofilă}} C_n(H_2O)_n + n O_2$$

În structura plantelor, zaharidele sunt importante ca **rezervă de energie** și ca **rol de susținere**.

Zaharidele acționează ca un imens depozit de stocare a energiei solare. Energia lor este eliberată când animalele și plantele metabolizează zaharidele, transformându-le în CO_2 și H_2O:

$$C_n(H_2O)_n + n O_2 \longrightarrow n CO_2 + n H_2O + \text{Energie}$$

Denumirea improprie de ***hidrați de carbon*** atribuită zaharidelor provine de la faptul că numeroși termeni ai clasei au formula $C_n(H_2O)_n$; de exemplu, glucoza are formula moleculară $C_6H_{12}O_6$ sau $C_6(H_2O)_6$.

Numele de **zaharide** sau **zaharuri** provine de la numele **zahărului** (limba latină, *saccharum* = zahăr), unul dintre reprezentanții importanți ai acestei clase.

Denumirea de **glucide**, utilizată în domeniul biochimiei, provine de la glucoză, un reprezentant de bază al acestei clase de compuși.

Fig. 11 Alimentele pe care le consumăm, ca pâinea, biscuiții, prăjiturile, cartofii sunt foarte bogate în zaharide.

Majoritatea zaharidelor au denumiri comune, inspirate din numele produșilor naturali din care au fost izolate (denumirile raționale se folosesc foarte rar); sufixul folosit pentru denumirea celor mai multe zaharuri este „ză".

După cum ai aflat în clasa a X-a, zaharidele se pot clasifica în trei grupe:

Zaharide
- Monozaharide
- Dizaharide — formate din 2–10 resturi de monozaharide.
- Polizaharide — formate dintr-un număr mare de resturi de monozaharide; sunt macromolecule cu mase moleculare foarte mari.

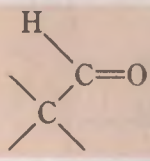
Știai că ...

... Spre deosebire de proteine, care trebuie resintetizate permanent, hidrații de carbon pot fi depozitați în organismele vii sub formă de polizaharide de rezervă.

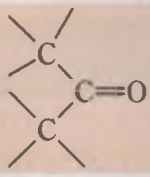
MONOZAHARIDE

Definiție. Nomenclatură. Clasificare

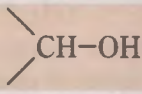
*Monozaharidele sunt **compuși organici cu grupe funcționale mixte**, ce conțin **o grupă carbonil** >C=O (aldehidă sau cetonă) și mai multe **grupe hidroxil** (–OH).*



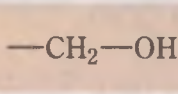
Aldehidă



Cetonă



Alcool secundar



Alcool primar

După natura grupei >C=O, monozaharidele se clasifică astfel:

MONOZAHARIDE
- ALDOZE (polihidroxialdehide), au grupa >C=O de tip aldehidă.
- CETOZE (polihidroxicetone), au grupa >C=O de tip cetonă.

Monozaharidele au între 3 și 6 atomi de carbon; sufixul caracteristic fiind „ză", se numesc: trioze, tetroze, pentoze, hexoze. Denumirile lor pot include și tipul grupei >C=O: aldotrioze, cetopentoze, aldohexoze, cetohexoze ș.a.

Monozaharidele frecvent întâlnite în natură au 5 și 6 atomi de carbon. Dintre acestea, cele mai importante sunt cele cu 6 atomi de carbon: aldohexozele și, respectiv, cetohexozele.

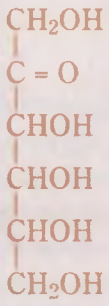
Activitatea individuală 4

1. Scrie formulele structurale ale hexozelor, știind că:
a) Aldohexozele au o grupă carbonil de tip aldehidă, catenă liniară, 4 grupe —OH secundar și o grupă —OH primar.
b) Cetohexozele au o grupă carbonil de tip cetonă, catenă liniară, 3 grupe —OH secundar și 2 grupe —OH primar.

*2. Determină numărul atomilor de carbon asimetrici al aldohexozelor, respectiv al cetohexozelor.

R 1.

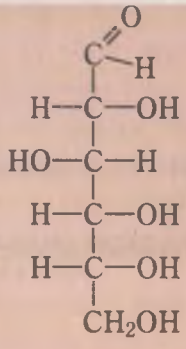
aldohexoză



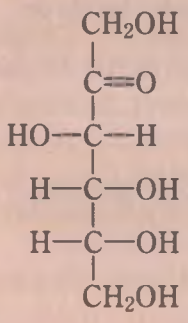
cetohexoză

*2. Aldohexozele au 4 atomi de carbon asimetrici, deci $2^4 = 16$ stereoizomeri, în timp ce cetohexozele au 3 atomi de carbon asimetrici, adică $2^3 = 8$ stereoizomeri.

Dintre cele 16 aldohexoze stereoizomere, cea mai răspândită este glucoza, iar dintre cele 8 cetohexoze, cea mai răspândită este fructoza.

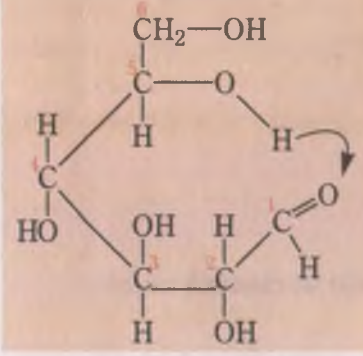


glucoză

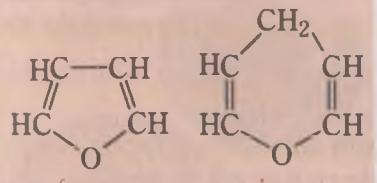


fructoză

Datorită unghiului de 109°28' format de valențele atomului de carbon, catenele nu formează linii drepte, ci linii frânte ce pot avea diferite forme din cauza rotației libere în jurul legăturii σ; astfel, grupele care au afinitate chimică, precum >C=O și —OH, se apropie:



Forma ciclică a monozaharidelor este denumită furanozică și, respectiv, piranozică, după numele heterociclurilor cu oxigen cu cinci și, respectiv, cu șase atomi: furanul și piranul.

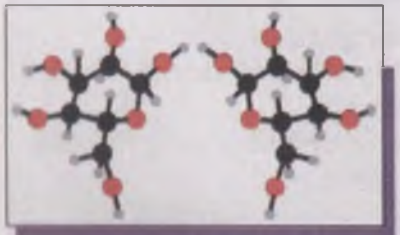


furan piran

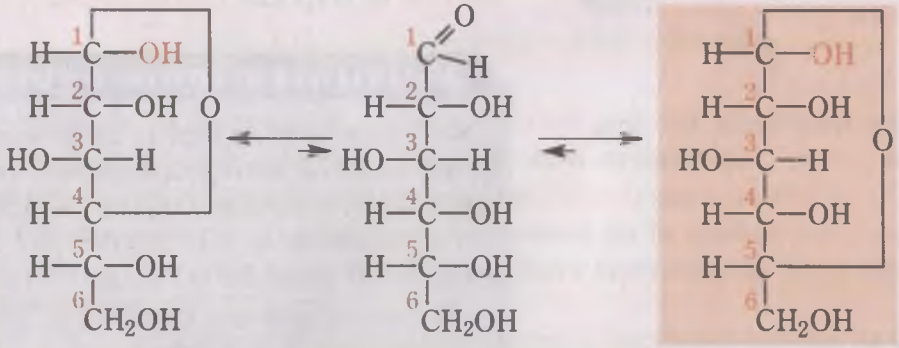
Structura monozaharidelor

Datele experimentale arată că structurile aciclice prezentate anterior nu redau mulțumitor proprietățile monozaharidelor, atribuindu-se acestora preponderent structuri ciclice.

Structurile ciclice ale glucozei se obțin prin migrarea atomului de hidrogen de la grupa —OH din poziția 4 sau 5 la grupa >C=O.



Glucoza cu imaginea în oglindă — model structural



α-glucofuranoză glucoză (forma aldehidică) α-glucopiranoză

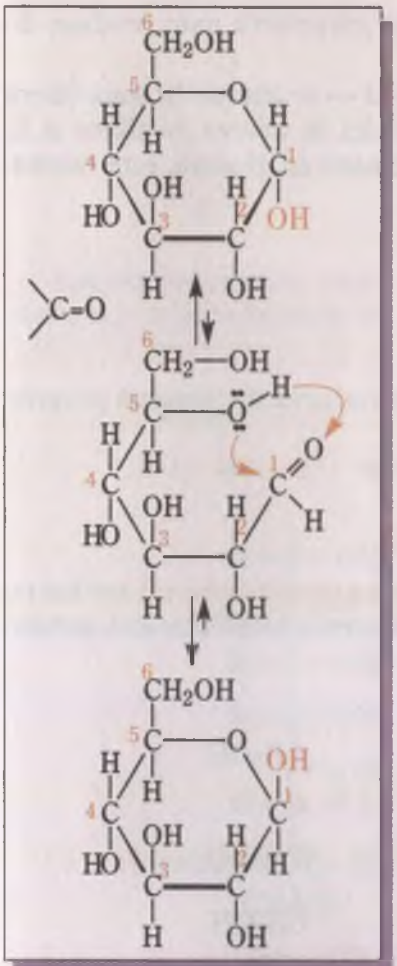
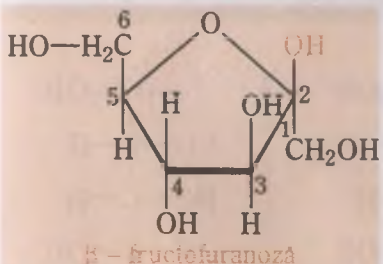


Fig. 12. Structurile de perspectivă ale α- și β-glucopiranozei

EXTINDERE

Odată cu formarea hidroxidului glicozidic, se creează un nou atom de carbon asimetric care duce la formarea a doi stereoizomeri, numiți anomeri.



β – fructofuranoză

Rezolvă!

Scrie formula structurală a α – fructofuranozei!

Formarea structurilor ciclice determină apariția unei noi grupe —OH la atomul de carbon carbonilic (C_1 în cazul glucozei), numită hidroxil glicozidic, care are reactivitate mărită comparativ cu celelalte grupe —OH din moleculă.

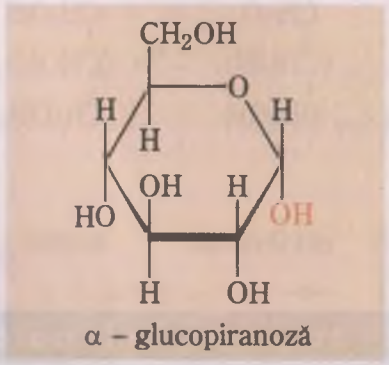
În stare solidă, glucoza naturală există numai sub formă ciclică piranozică, iar în soluție, forma ciclică este în echilibru cu forma aciclică, echilibrul fiind mult deplasat spre structura ciclică (peste 99,8%).

Analog, structurile ciclice ale fructozei se formează prin migrarea atomului de hidrogen de la grupa —OH din poziția 5 sau 6 la grupa >C=O.

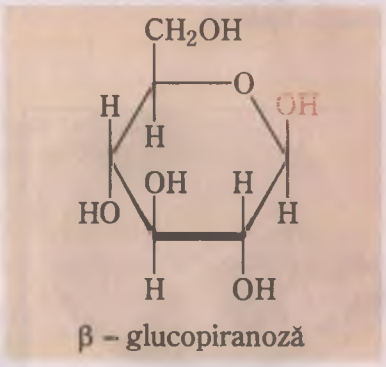
Formulele aciclice prezentate anterior nu redau structurile reale ale glucozei și fructozei, deoarece legăturile oxigenului care închid ciclul sunt anormal de lungi. Astfel, W.N. Haworth a propus, în anul 1929, formule de perspectivă (fig. 12), în care ciclul piranozic se reprezintă printr-un hexagon regulat, iar cel furanozic, printr-un pentagon regulat, cu substituenții atomului de carbon dispuși de-o parte și de alta a planului.

Formarea hidroxilului glicozidic determină apariția a doi stereoizomeri, în funcție de poziția acestuia, notați α și β.

Formulele de perspectivă ale glucozei se reprezintă:



α – glucopiranoză



β – glucopiranoză

În aceste reprezentări, liniile îngroșate sunt îndreptate spre cititor.

Trecerea unei forme ciclice în cealaltă se realizează prin intermediul formei aciclice.

Structura furanozică atribuită fructozei este realizată printr-un pentagon regulat; caracteristic fructozei este anomerul β.

Starea naturală a glucozei și fructozei

Monozaharidele sunt substanțe solide, cristaline, incolore, ușor solubile în apă, puțin solubile în solvenți organici. Prezența unui număr mare de grupe —OH determină un număr mare de legături de hidrogen intermoleculare; la încălzire, monozaharidele se descompun. Monozaharidele au gust dulce.

Glucoza — *cea mai răspândită monozaharidă* — se găsește liberă în fructele dulci, în mierea de albine și foarte puțin în regnul animal (sânge, limfă, lichid cefalorahidian). Cunoscută și sub numele de dextroză,

Anomer α

Formă aciclică

Anomer β

glucoza este utilizată în locul zahărului la prepararea unor produse de cofetărie și a lichiorurilor.

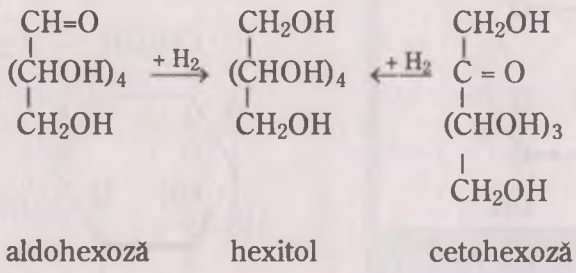
Fructoza — *cea mai dulce monozaharidă* — se găsește în stare liberă în natură alături de glucoză, în fructele dulci, în mierea de albine și în unele legume (morcovi, tomate); în combinație cu glucoza, este răspândită ca zaharoză.

Proprietățile chimice

Grupele funcționale din structura monozaharidelor prezintă proprietăți specifice acestora, respectiv ale grupelor >C=O și —OH.

Proprietăți specifice grupei carbonil

*Adiția hidrogenului la hexoze (reducerea grupei carbonil) are loc cu formarea unor alcooli polihidroxilici în prezența catalizatorului metalic (Ni) sau cu sisteme reducătoare.



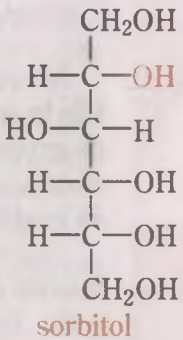
aldohexoză hexitol cetohexoză

Activitatea individuală 5

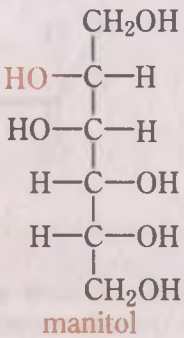
1. Reacțiile de adiție ale hidrogenului la monozaharide explică existența structurii aciclice. Considerând structurile aciclice ale glucozei și fructozei, scrie adiția hidrogenului la acești compuși.
2.* Analizează structurile poliolilor obținuți precizând în ce caz se creează doi stereoizomeri datorită formării unui nou atom de carbon chiral.

R

*2. Prin adiția H_2 la fructoză, atomul de carbon din poziția 2 devine asimetric și astfel se formează doi stereoizomeri (diastereoizomeri):



sorbitol



manitol

Știai că ...

... Concentrația glucozei din sângele circulant, reglementată pe cale neurohormonală, se numește glicemie (limba greacă *glykys* = dulce, *haima* = sânge). Limitele normale ale glicemiei sunt 70–110 mg%.

... În diabet, procentul de glucoză în sânge crește (hiperglicemie) din cauza diminuării activității pancreasului în elaborarea de insulină.

Fig. 13. Aparat pentru testarea glicemiei

Știai că ...

... Glucoza are 75% din puterea de îndulcire a fructozei, considerată ca unitate.

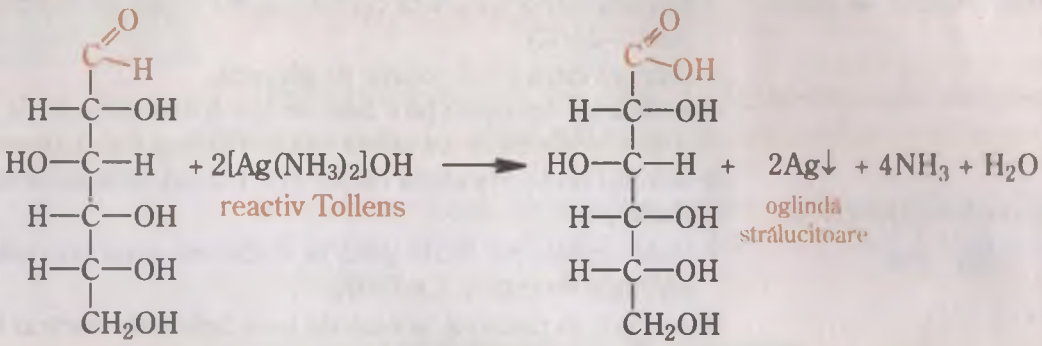
Reacția de oxidare a grupei carbonil de tip aldehidă pune în evidență caracterul reducător al aldohexozelor:

Acizii obținuți prin oxidarea aldohexozelor se numesc acizi aldonici (acizi polihidroximonocarboxilici).

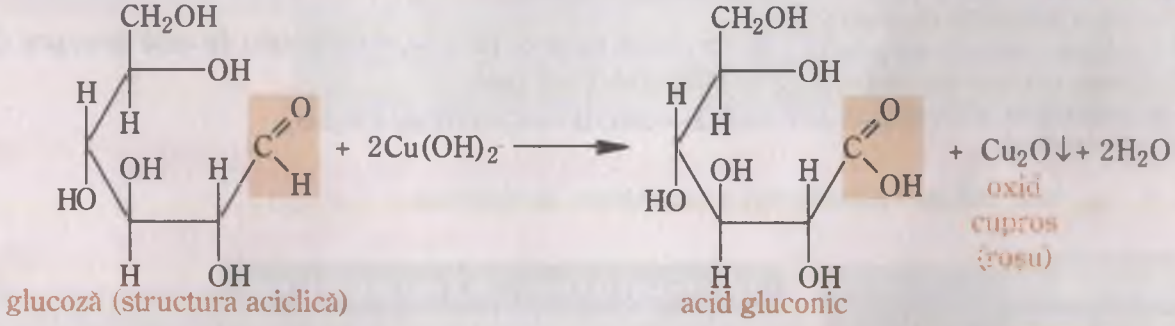
Datorită proprietăților reducătoare, glucoza se folosește la fabricarea oglinzilor.

Oxidarea grupei aldehidă din aldoze se realizează cu săruri complexe ale unor metale tranziționale (reactivul Tollens și reactivul Fehling).

Glucoza reduce reactivul Tollens, depunându-se argint metalic sub forma unei oglinzi strălucitoare.



Glucoza reduce ionul Cu (II) din reactivul Fehling la Cu (I), sub forma oxidului de cupru (I) de culoare roșie:



Reacțiile de oxidare cu reactivul Tollens și soluția Fehling sunt reacții de identificare (teste de recunoaștere) ale glucozei și, în general, ale aldozelor.

Activitate experimentală

Obținerea reactivului Tollens. Oxidarea glucozei cu reactiv Tollens

- Pune într-o eprubetă curată cca 2 mL soluție de azotat de argint.
- Adaugă 1–2 mL soluție hidroxid de sodiu, NaOH, până când se formează un precipitat brun-închis, Ag_2O.
- Picură soluție de amoniac până când se dizolvă tot precipitatul format (soluția incoloră este reactivul Tollens).
- Adaugă cca 2 mL soluție de glucoză.
- Încălzește eprubeta pe o baie de apă (până aproape de fierbere).

Fig. 14. Oglinda de argint

Pe peretele eprubetei apare oglinda strălucitoare de argint (fig. 14).
Ecuațiile reacțiilor sunt:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O + 2NaNO_3$$

pp. brun

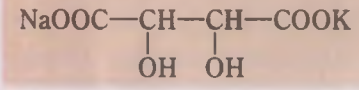
$$Ag_2O + H_2O + 4NH_3 \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

reactiv Tollens

$$C_6H_{12}O_6 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow C_6H_{12}O_7 + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

glucoză — acid gluconic

Reactivul Fehling se obține din:
— sulfat de cupru, $CuSO_4$
— hidroxid de potasiu, KOH
— tartrat dublu de sodiu și potasiu:



Oxidarea glucozei cu reactivul Fehling este utilizată pentru dozarea glucozei din sânge, la determinarea glicemiei în analizele medicale.

Activitate experimentală

Oxidarea glucozei cu soluție Fehling

- Introdu într-o eprubetă curată volume egale de soluție Fehling I și II (cca 1–2 mL).
- Adaugă circa 2 mL soluție de glucoză.
- Încălzește eprubeta pe o baie de apă (până aproape de fierbere).

Dacă în laborator nu există soluții Fehling I și II, procedează astfel:

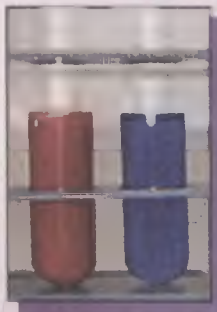
- Introdu într-o eprubetă curată cca 1–2 mL soluție de sulfat de cupru, $CuSO_4$.
- Pune soluție de KOH până la obținerea unui precipitat albastru de hidroxid de cupru, $Cu(OH)_2$.
- Adaugă, în picătură, soluție de sare Seignette (tartrat dublu de sodiu și potasiu) până la dizolvarea precipitatului.
- Introdu circa 2 mL soluție de glucoză și încălzește așa cum s-a precizat mai înainte.

Se formează un precipitat roșu-cărămiziu de oxid de cupru (I).
Ecuațiile reacțiilor sunt:

$$CuSO_4 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$$

$$C_6H_{12}O_6 + 2Cu(OH)_2 \rightarrow C_6H_{12}O_7 + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

glucoză — acid gluconic — oxid de cupru (I) roșu



Reactivul Fehling și precipitatul roșu cărămiziu de oxid de cupru (I) obținut în urma oxidării glucozei

*Activitatea individuală 6

1. Explică de ce oxidarea glucozei se poate face și în prezența apei de brom.
2. Analizează din punct de vedere redox, oxidarea glucozei cu reactivii Tollens și Fehling.

Grupele hidroxil din structura zaharidelor pot da reacții asemănătoare alcoolilor. Astfel de reacții au loc atât la glucoză, cât și la fructoză.

*Activitatea individuală 7

Scrie formulele structurale de perspectivă ale compușilor:
— α-D-Metilglucopiranoză, rezultată în urma alchilării (eterificării) grupei de tip *hidroxil glicozidic*.
— α-D-Pentaacetilglucopiranoză, obținută prin esterificarea glucozei cu clorură de acetil în exces.

Fig. 15. Fermentația zaharidelor

Fermentația monozaharidelor reprezintă o proprietate specifică a acestor compuși; sub acțiunea enzimelor, monozaharidele se transformă în alcooli (fermentație alcoolică).

Prin fermentația glucozei, în prezența unor enzime din drojdia de bere (*Saccharomyces cerevisiae*), se formează alcool etilic:

$$\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Această proprietate explică fermentarea sucurilor dulci din plante, fructe și obținerea băuturilor alcoolice naturale (fig. 15).

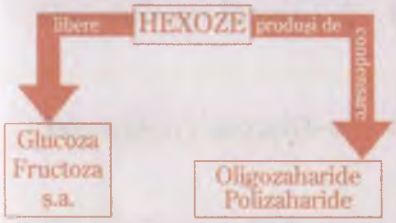
Proprietăți specifice monozaharidelor. Reacții de condensare și policondensare

Dintre monozaharide, hexozele, $C_6H_{12}O_6$, sunt cele mai răspândite atât în stare liberă, cât și sub formă de compuși de condensare și policondensare — oligozaharide și polizaharide.

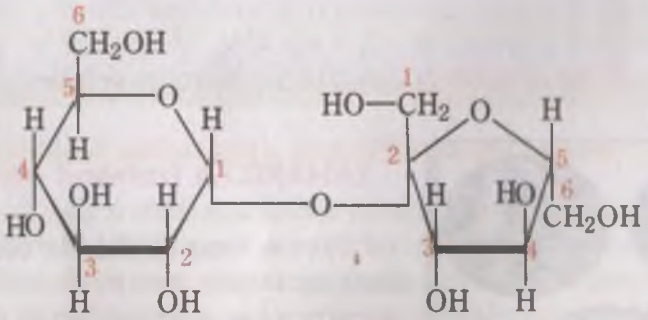
Moleculele monozaharidelor se condensează între ele prin intermediul grupelor hidroxil, cu eliminarea intermoleculară a moleculelor de apă formând oligozaharide și polizaharide.

Activitatea individuală 8

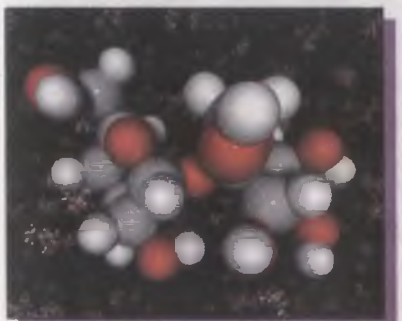
- Scrie formula produsului de condensare dintre o moleculă de α-glucopiranoză și una de β-fructofuranoză, știind că molecula de apă se elimină între grupele —OH glicozidice de la cele două monozaharide. Utilizează atât formule de proiecție, cât și formule Haworth.



R Formula de perspectivă a compusului rezultat este:



Acest compus este cunoscut sub numele de zaharoză; despre starea naturală, proprietățile și utilizările acestei dizaharide ai studiat în clasa a X-a.



Zaharoza – model structural

DIZAHARIDE

Dizaharide – produşi de condensare între două molecule de monozaharide.

Generalităţi. Importanţă

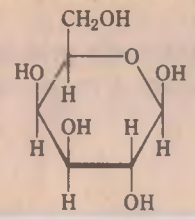
Din categoria oligozaharidelor, cele mai importante şi mai des întâlnite sunt dizaharidele; acestea se formează prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de monozaharide identice sau diferite:

$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{Dizaharidă}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

Legătura formată între cele două resturi de monozaharide este de tip eteric. Această *legătură eterică* se poate forma în două moduri, după natura grupei hidroxil implicată:

- Legătură dicarbonilică — atunci când molecula de apă se elimină între grupele —OH glicozidice ale celor două molecule de monozaharidă (zaharide nereducătoare).
- Legătură monocarbonilică — apa se elimină între o grupă —OH glicozidică a unei monozaharide şi o grupă —OH alcoolică ce provine de la cealaltă monozaharidă (zaharide reducătoare).

β – galactoza, componentă a lactozei



În natură se întâlnesc numeroase dizaharide. Ca şi monozaharidele, au gust dulce şi sunt foarte solubile în apă. Prin hidroliză acidă sau enzimatică, formează două molecule de monozaharide identice sau diferite (monozaharidele din care provin).

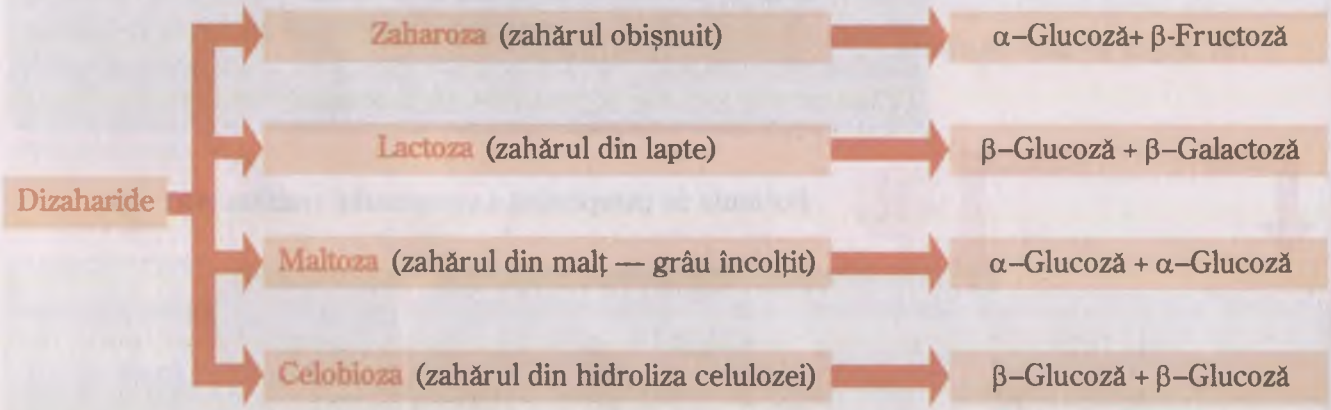


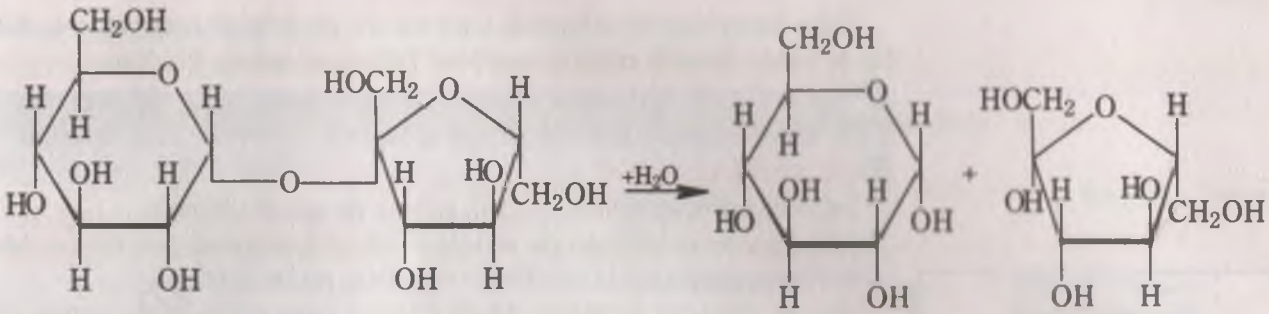
Fig. 16. Plante bogate în zaharoză

ZAHAROZA (zahărul obişnuit)

Zaharoza este dizaharida cea mai răspândită în natură; se găseşte liberă în: tulpina trestiei de zahăr, rădăcina sfeclei de zahăr, morcovi, pepeni, seva unor arbori, nectarul florilor, porumb (fig. 16).

Structura zaharozei se deduce din date experimentale:

- Zaharoza are formula moleculară $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- Hidroliza acidă sau enzimatică a zaharozei duce la formarea unui amestec echimolecular de α–glucopiranoză şi β-fructofuranoză.



zaharoză α–glucopiranoză β–Fructofuranoză

• Zaharoza este o dizaharidă nereducătoare; așadar, între cele două molecule se stabilește o legătură dicarbonilică.

• Reacțiile de esterificare și eterificare demonstrează existența a 8 grupe —OH cu reactivitate normală.

Fabricarea zahărului

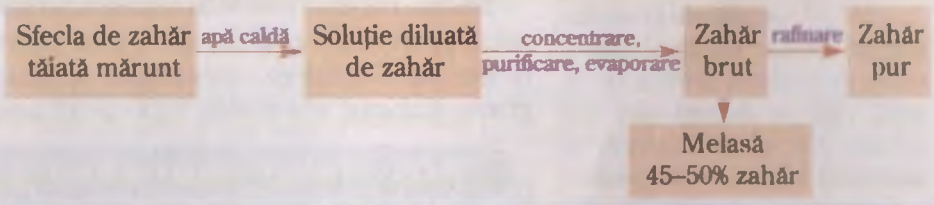
Trestia de zahăr conține circa 20% zahăr, iar sfecla de zahăr, în jur de 15%.

Sursele naturale din care se obține zahărul sunt:

• Trestia de zahăr (în țări tropicale) — zahărul se obține prin presare.

• Sfecla de zahăr (în țări cu climă temperată) — zahărul se obține prin difuzie.

În țara noastră, zahărul se obține din sfecla de zahăr prin difuzie. Etapele importante sunt:



Melasa este folosită ca hrană pentru animale, în amestec cu nutrețuri, și ca materie primă pentru obținerea alcoolului etilic.

Activitate de documentare

Caută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema *Obținerea industrială a zahărului*, care poate avea următorul plan: ● *Materii prime utilizate* ● *Scurt istoric — primele metode folosite pentru obținerea zahărului* ● *Metode și procedee folosite* ● *Etapele procesului tehnologic* ● *Metode de purificare* ● *Centre industriale pentru obținerea zahărului în țara noastră.*

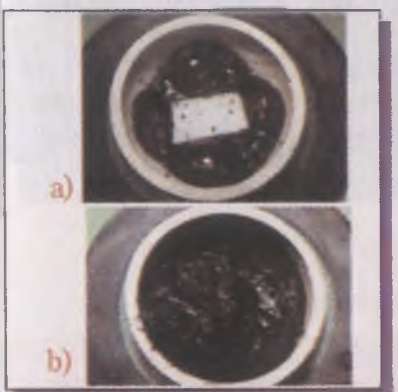


Fig. 17. Zahăr caramel (a); carbonizat (b)

Proprietățile zaharozei. Importanța zaharozei

Zaharoza este o substanță solidă, cristalină, solubilă în apă. Se topește prin încălzire la 185°C; peste această temperatură, se transformă într-un lichid galben–brun care, prin răcire, formează un solid amorf numit caramel. Dacă se carbonizează, au loc procese de deshidratare internă (fig. 17).

Prin **hidroliză acidă sau enzimatică**, zaharoza formează un amestec echimolecular de α–glucoză și β–fructoză; această soluție se numește zahăr invertit.

Spre deosebire de zaharoză, care nu are proprietăți reducătoare, soluția de zahăr invertit reduce reactivul Tollens și soluția Fehling.

Activitate experimentală

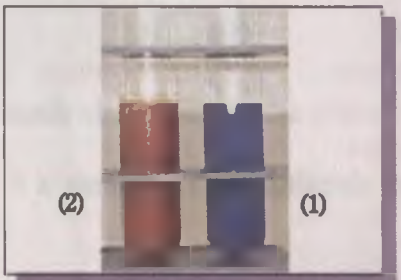
Hidroliza zaharozei

- Introdu într-o eprubetă 2–3 mL soluție de zahăr obișnuit.
- Adaugă câteva picături de soluție Fehling (preparată anterior — vezi oxidarea glucozei) și încălzește eprubeta pe baie de apă.

Nu se observă formarea precipitatului roșu de oxid de cupru (I), (eprubeta 1 din figura alăturată).

- Introdu într-o eprubetă 2–3 mL soluție de zahăr și 3–4 picături de acid sulfuric diluat.
- Fierbe conținutul eprubetei circa 2 minute.
- Răcește eprubeta și alcalinizează conținutul acesteia, folosind o soluție de hidroxid de sodiu.
- Toarnă câteva picături de soluție Fehling și încălzește eprubeta pe baie de apă.

Se formează precipitatul roșu de oxid de cupru (I), care pune în evidență caracterul reducător al soluției de zahăr invertit (eprubeta 2).



Zaharoza nu se oxidează în timp ce glucoza obținută prin hidroliza zaharozei formează precipitatul roșu de oxid de oxid de cupru (I)

Zaharoza constituie, pentru organismul uman, o importantă sursă de energie; prin oxidarea biochimică a unui gram de zahăr se produc 4,2 kcal.

Necesarul de glucide în alimentația normală se asigură nu numai din zahăr propriu-zis, ci și din alte surse: pâine, fructe, legume, preparate făinoase ș.a. Depășirea consumului de glucide duce la apariția unor boli grave: diabetul, obezitatea, hipertensiunea arterială ș.a.

Știai că ...

... Maltoza se găsește în semințele de cereale încolțite? Denumirea de maltoză provine de la malț, care se extrage din orz încolțit. Malțul se folosește la fabricarea berii și a whisky-ului.

... Lactoza, dizaharida din lapte, este hidrolizată în prezența unei enzime numite lactază; enzima este secretată de intestinul subțire. Unele populații din țările africane și cele din Orient nu prezintă această enzimă și, în consecință, nu tolerează laptele. De aceea, nu se folosește laptele în bucătăria tradițională chineză.

*Activitatea individuală 9

Utilizând informațiile de la pag. 104 privind monozaharidele din care provin unele dizaharide, scrie formulele de perspectivă pentru:

a) Maltoză — dizaharidă reducătoare ce rezultă la hidroliza amidonului și conține o legătură monocarbonilică 1–4 între cele două resturi de α–glucopiranoză.

b) Celobioză — dizaharidă reducătoare rezultată la hidroliza celulozei, ce conține o legătură monocarbonilică 1–4 între cele două resturi de β–glucopiranoză.

c) Lactoză — dizaharidă reducătoare (prezentă în laptele matern, în cel de vacă și, în general, în laptele animalelor) ce conține o legătură monocarbonilică 1–4 între β –glucopiranoză și β–galactopiranoză – pag. 104).

POLIZAHARIDE

Polizaharide – produși de policondensare

Polizaharidele sunt substanțe cu structură macromoleculară, formate din sute sau mii de resturi de unități de ***monozaharide*** *unite prin* ***legături glicozidice*** *(eterice).*

Polizaharidele nu au gust dulce, la încălzire nu se topesc, ci se descompun; prin hidroliza lor se formează di- și monozaharide și, totodată, apare gustul dulce.

Știai că ...

... Principala polizaharidă structurală a artropodelor (crabi, insecte) este chitina. Anual se sintetizează cca 10^9 tone de chitină; în natură, chitina este legată de structuri proteice sau lipidice.

n Monozaharide $\xrightarrow{-n\ H_2O}$ Polizaharide

Cele mai răspândite polizaharide provin de la glucoză.

Amidonul — polizaharida de rezervă din plante (cereale, legume ș.a.)

Glicogenul — polizaharida de rezervă din organismul animal

Celuloza — polizaharida de susținere (schelet) din materialele lemnoase

AMIDONUL

Proprietăți. Structură. Importanța amidonului

Amidonul este polizaharida de rezervă a plantelor, formată din resturi de α-glucoză; se prezintă sub formă de granule microscopice în *rădăcinile*, *tuberculii* și *semințele* unor plante.

Porumbul, cartofii, grâul, orezul sunt surse importante de amidon. Amidonul se extrage din cereale (grâu, porumb, orz) sau din cartofi, utilizându-se ca agent de extracție apa rece.

Planta cea mai bogată în amidon este orezul (77–80%), după care urmează porumbul (70%) și grâul (65%). Cartofii conțin până la 25% amidon.

Orez

Extracția amidonului din plante, cu apă rece → Purificarea amidonului → Uscarea amidonului

Amidonul se prezintă sub forma unor granule caracteristice având între 0,02 și 0,1 mm. Deoarece forma, mărimea și aspectul granulelor diferă de la o plantă la alta, proveniența amidonului poate fi ușor determinată în urma examinării microscopice.

Granule de amidon

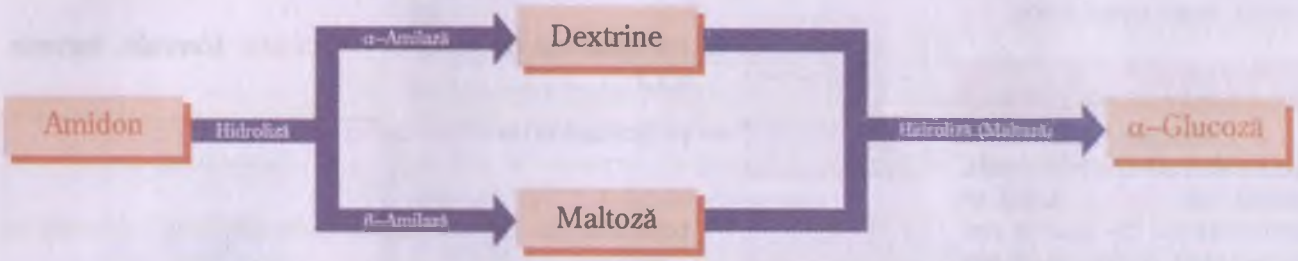
Amidonul este o pulbere amorfă de culoare albă, insolubilă în apă rece; în apă caldă (50–60°C) se produce o umflare a granulelor, urmată de spargerea acestora, cu formarea unei suspensii vâscoase, lipicioase, numită cocă. Într-o cantitate mare de apă are loc o dizolvare parțială a amidonului. În prezența iodului, la rece, soluția de amidon se colorează în albastru intens; această reacție este utilizată atât pentru recunoașterea amidonului, cât și a iodului.

Amidonul nu prezintă proprietăți reducătoare față de reactivul Tollens sau față de soluția Fehling (este zaharidă nereducătoare), deoarece grupele de tip aldehidă sunt implicate în stabilirea legăturilor eterice din structura amidonului.

Prin hidroliză totală în mediu acid se obține numai α–glucoza, ceea ce demonstrează că amidonul este o polizaharidă ce provine din α–glucoză.

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\alpha\text{–glucoză}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Prin hidroliză, în prezența enzimelor (amilaza), se formează intermediar produși de hidroliză parțială: dextrine și maltoză. Amestecul de dextrine și maltoză, numit melasă amidonală, este utilizat sub forma unui sirop la prepararea prăjiturilor.



$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[\text{Amilaza}]{\text{Hidroliză}} C_{12}H_{22}O_{11}$

amidon — maltoză

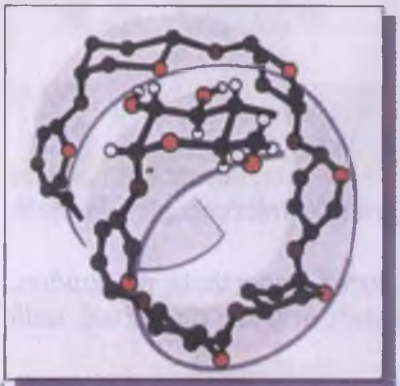


Fig. 18. Structura amidonului

Hidroliza enzimatică a amidonului la maltoză și glucoză, denumită și zaharificare, are importanță în digestie, deoarece amidonul trece astfel în sânge, unde au loc transformările biochimice care stau la baza metabolismului glucidelor (α- și β-amilaza sunt enzimele ce catalizează hidroliza amidonului).

Amidonul este alcătuit din două polizaharide: amiloza și amilopectina (fig. 18).

AMILOZA $(C_6H_{10}O_5)_n$

n = 200–1 200

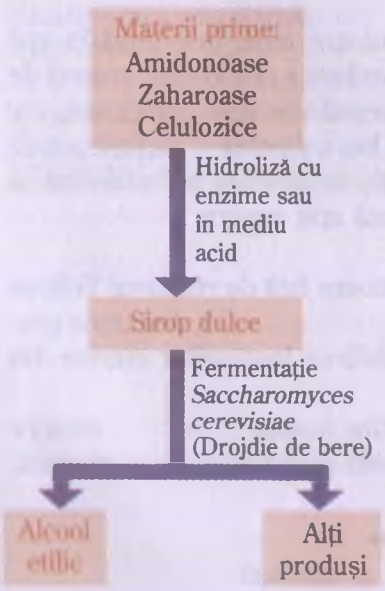
- Reprezintă cca 20% din compoziția amidonului și formează miezul granulei.
- Are structură filiformă, fiind formată din resturi de α-glucoză legate în pozițiile 1–4 (piranozic).
- Este solubilă în apă caldă, fiind componenta care determină apariția colorației albastre în prezența iodului.

AMILOPECTINA $(C_6H_{10}O_5)_n$

n = 6 000–36 000

- Reprezintă cca 80% din compoziția amidonului, formând învelișul granulei.
- Are structură ramificată, fiind formată din resturi de α-glucoză legate în pozițiile 1–4 și 1–6 (piranozic).
- Este insolubilă în apă caldă, putând fi astfel ușor separată de amiloză.

Amiloza este utilizată în chimia analitică (iodometrie) sub denumirea de amidon solubil.



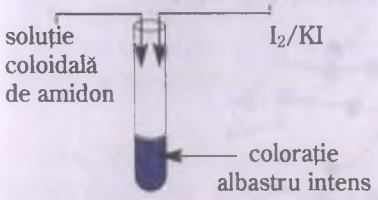
***Activitatea individuală 10**

Reprezintă structurile amilozei și amilopectinei, știind că amiloza este formată din resturi de α–glucoză legate în pozițiile 1–4, iar amilopectina, din resturi de α–glucoză unite în pozițiile 1–4 și 1–6.

Importanța:

- Amidonul constituie hrana de bază a speciei umane.
- Cantități mari de amidon sunt utilizate ca materie primă pentru obținerea alcoolului etilic și a berii.
- Se folosește pentru obținerea dextrinelor, în industria textilă, ca apret.
- Amidonul este utilizat în tehnica farmaceutică pentru pulberi, ca excipient și absorbant.

Trepied și pahar Erlenmeyer



Soluția de iod în iodură de potasiu se prepară prin dizolvarea a 2 g iod și 5 g KI în 100 mL apă distilată.

Mărimea și structura moleculei glicogenului se potrivesc cu funcția sa de polizaharidă de rezervă. Mărimea lui îl face prea voluminos pentru a traversa membranele celulare, rămânând în interiorul celulei ca sursă de energie.

Lemnul conține celuloză

Tabelul 3.3. Conținutul în celuloză al unor materii vegetale

Vegetale	Celuloză %
Arbori (fagi, carpeni, ulmi)	40–55
Conifere	40–50
Stuf și cereale	40–50
Ierburi	25–40
Frunze	15–20
Leguminoase	7–10
Plante textile (bumbac, cânepă, in)	80–98

Activitate experimentală

Prepararea soluției de amidon

- Introdu într-un pahar Erlenmeyer circa 2 g amidon și circa 20 mL apă distilată.
- Fierbe conținutul paharului pentru dizolvarea amilozei.
- Toarnă amestecul obținut într-un pahar Berzelius în care se află circa 20 mL apă distilată.

După răcire, se obține o soluție coloidală care se utilizează pentru testul de recunoaștere a amidonului.

Recunoașterea amidonului

- Introdu într-o eprubetă 2–3 mL soluție coloidală de amidon.
- Adaugă o picătură de iod în iodură de potasiu. Se observă apariția unei colorații albastru intens.
- Încălzește eprubeta ce conține amestecul anterior. Culoarea albastră dispare la încălzire și reapare la răcire.

GLICOGENUL

Glicogenul este polizaharida de rezervă din regnul animal, depozitată în ficat, mușchi și alte țesuturi. Ca și amidonul, glicogenul este format din resturi de α–glucoză, având structură asemănătoare amilopectinei, dar mult mai ramificată, fapt ce a făcut ca acesta să fie numit amidon animal.

Celulele hepatice transformă glucoza în glicogen, și, tot în ficat, glicogenul este hidrolizat enzimatic (când organismul are nevoie) până la α–glucoză, care este transportată de sânge în mușchi și în alte organe.

CELULOZA

Celuloza formează componenta fibroasă a pereților celulelor vegetale, alături de lignină și alte componente, asigurând plantelor rezistență mecanică și elasticitate.

Conținutul în celuloză variază în limite foarte largi. Cel mai mare conținut de celuloză se află în plantele textile (tab. 3.3). Cea mai pură varietate de celuloză se găsește în bumbac (peste 98%).

Celuloza se obține, în special, prin prelucrarea bumbacului, lemnului, stufului și paielor. Obținerea celulozei se poate realiza prin mai multe procedee care fac posibilă separarea celulozei de lignină și de ceilalți componenți necelulozici; separarea se realizează prin trecerea acestora în soluție și îndepărtarea lor.

Proprietăți. Structură. Importanța celulozei

Rigiditatea celulozei este o consecință a structurii sale. Natura a aranjat fragmentele de celuloză într-o manieră care se potrivește funcțiilor sale de susținere.

Știai că ...

... Se estimează că, în cursul unui an, 10^{11} tone de celuloză sunt biosintetizate, în celuloză aflându-se cca 50% din legăturile atomilor de carbon de pe planetă.

Celuloza este formată din resturi de β–glucoză unite prin legături 1–4 în macromolecule filiforme lungi, orientate paralel, ceea ce explică izolarea celulozei sub formă de fibre.

Celuloza este o substanță solidă de culoare albă, amorfă, fără gust și miros, insolubilă în apă și în solvenți organici, cu o rezistență mecanică ridicată. Rezistența mecanică și insolubilitatea ei în apă se explică prin numărul foarte mare de legături de hidrogen care se formează între grupele —OH ale macromoleculelor orientate paralel (fig. 19).

Gradul de polimerizare din macromoleculele celulozei $(C_6H_{10}O_5)_n$ are valori mari (2500–3000) în fibrele de bumbac și de in și valori mai mici în celelalte vegetale.

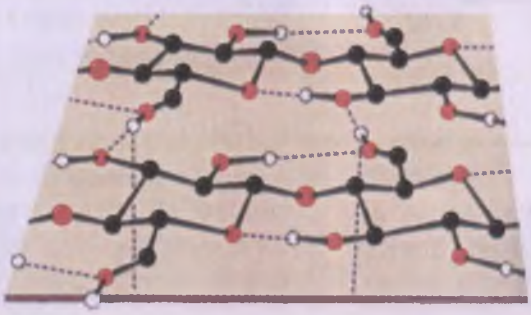
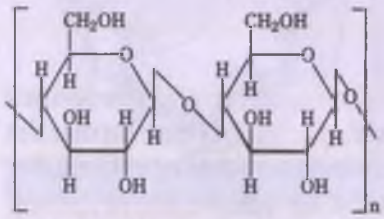


Fig. 19. *Structura celulozei: o fibră de celuloză poate conține apoximativ 40 de macromolecule filiforme de β–glucoză legate1–4. Legăturile de hidrogen dintre macromoleculele orientate paralel ale celulozei nu pot fi desfăcute de moleculele de apă*



Structura celulozei.

Celuloza absoarbe însă apa din atmosferă în cantități mici, deci este higroscopică; această proprietate face ca țesăturile din fibre de celuloză să fie mai plăcute de purtat direct pe piele decât cele din fibre sintetice. Celuloza este solubilă în reactivul Schweitzer — hidroxid tetraaminocupric $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; pe această proprietate s-a întemeiat una din primele metode de obținere a fibrelor artificiale (mătasea cupramoniu sau mătase Bemberg).

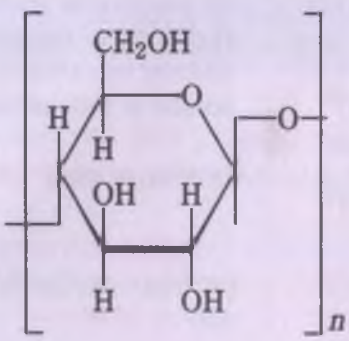
Hidroliza acidă sau enzimatică transformă celuloza în β–glucoză. Enzima care hidrolizează celuloza (celulaza) se află în tubul digestiv al animalelor erbivore; prin hidroliză, rezultă celobioză, care, în prezența altei enzime (celobiaza), se transformă în β–glucoză.

Celuloza nu poate servi drept sursă de hrană pentru oameni (precum amidonul) pentru că sistemul digestiv al omului nu furnizează enzima specifică necesară metabolizării acesteia.

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[\text{(Celulază)}]{\text{Hidroliză}} C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[\text{(Celobiază)}]{\text{Hidroliză}} C_6H_{12}O_6$$

celuloză — celobioză — β–glucoză

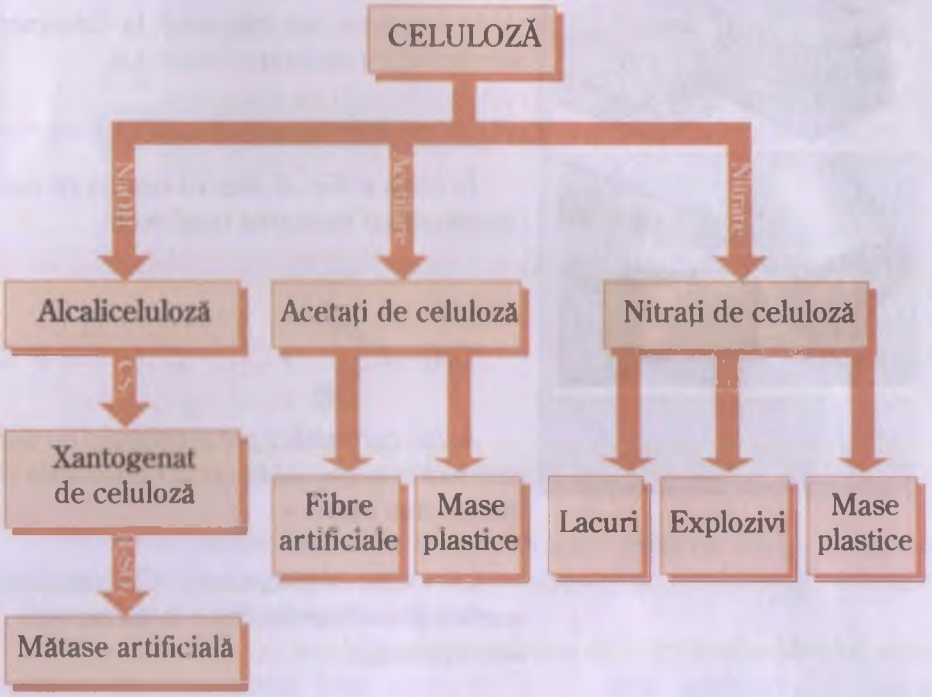
Analizând natura produșilor reacțiilor la care participă celuloza, s-a dedus că în macromolecula sa fiecare rest de β–glucoză prezintă trei grupe hidroxil care reacționează chimic:



Rezolvă!

Scrie formula structurală a celobiozei, știind că este o dizaharidă reducătoare ce provine din β-glucoză.

Grupele hidroxil din celuloză au reactivitate normală și participă la reacțiile chimice specifice lor. În continuare vor fi prezentate acele procese chimice care transformă celuloza în produși cu importanță practică.



În scrierea proceselor chimice ale celulozei se va utiliza notația prescurtată Cel–O–H.

Prin tratarea fibrelor de celuloză cu NaOH, acestea devin mai lucioase și fixează mai bine apa și coloranții (procedeu numit mercerizare).

Celuloza sodată este un alcoxid; faptul că celuloza reacționează cu NaOH dovedește caracterul acid mai pronunțat al grupei —OH din celuloză față de grupa —OH din alcool.

Prin reacția celulozei cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu, se obține alcaliceluloza (celuloza sodată):

$$Cel—O—H + NaOH \rightarrow Cel—O^-Na^+ + HOH$$

Alcaliceluloza formează, prin tratare cu sulfura de carbon, CS_2, xantogenatul de celuloză (vâscoză), o substanță de culoare galbenă, solubilă în apă:

$$Cel—O^-Na^+ + CS_2 \longrightarrow Cel—O—C(=S)—S^-Na^+$$

xantogenat de celuloză

Soluția coloidală de xantogenat de celuloză fiind vâscoasă a fost numită vâscoză; la trecerea ei prin orificii foarte fine (filiere) într-o soluție de H_2SO_4 diluat, are loc regenerarea celulozei sub forma unor *fire lungi și mai rezistente.*

$$Cel—O—C(=S)—S^-Na^+ \xrightarrow[-NaHSO_4,\ -CS_2]{+H_2SO_4} Cel—O—H$$

celuloză

Fig. 20. Confecții din mătase artificială obținută prin prelucrarea celulozei

Prin acest procedeu, firul se întărește și poate fi prelucrat; din aceste fire se obține mătasea artificială (mătasea milaneză – fig. 20).

Celofanul se obține asemănător; soluția de vâscoză este trecută printr-o filieră într-o soluție de H_2SO_4 și glicerină având rol de plastifiant, astfel încât foile să nu fie sfărâmicioase.

Acetații de celuloza se utilizeaza pentru fabricarea filmelor foto și cinematografice

Alcaliceluloza formează eteri ai celulozei prin tratare cu halogenuri de alchil sau cu sulfați de alchil:

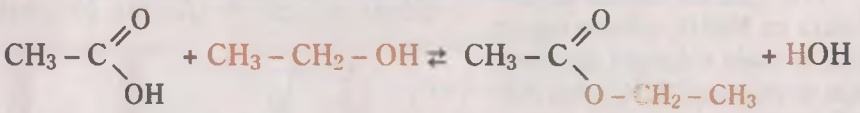
$$Cel{-}O^{-}Na^{+} + CH_3{-}CH_2{-}Cl \rightarrow Cel{-}O{-}CH_2{-}CH_3 + NaCl$$

Etilceluloza se folosește la fabricarea pielii sintetice, a lacurilor, adezivilor, ca izolator electric ș.a.

Amintește-ți!

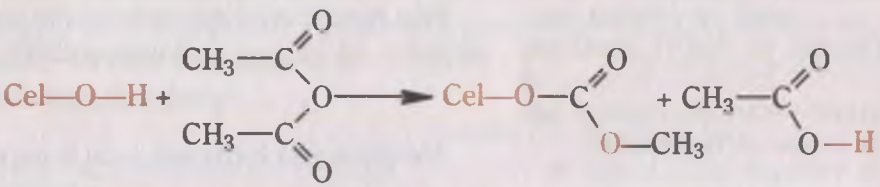
În clasa a X-a, ai aflat că reacția de esterificare are loc între un acid și un alcool cu formarea unui ester

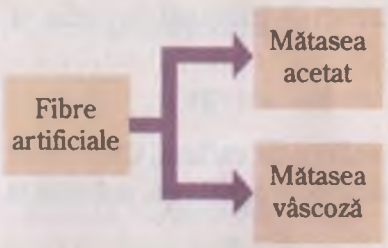
acid carboxilic/anorganic + alcool = ester + apă



Acizii carboxilici pot fi înlocuiți cu derivați ai acestora (cloruri acide, anhidride acide) și în acest caz reacția de esterificare are loc cu randamente mai bune.

Esterificarea grupelor —OH din celuloză cu amestec de anhidridă acetică și acid acetic duce la formarea acetaților de celuloză (mono-, di- sau triacetați).



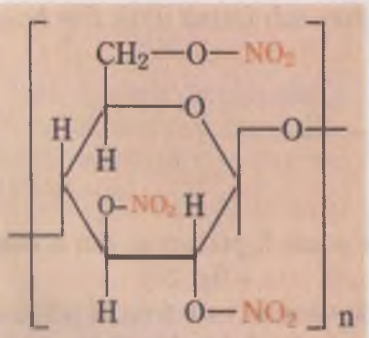


Mătasea acetat este mai rezistentă, dar mai puțin higroscopică decât mătasea vâscoză.

Acetații de celuloză se folosesc pentru:
- obținerea fibrelor artificiale — mătasea acetat;
- fabricarea filmelor foto și cinematografice;
- obținerea unor mase plastice, lacuri ș.a.

Activitatea individuală 11

Utilizând formula unei unități structurale de celuloză (pag. 110), scrie formulele mono-, di- și triacetaților de celuloză.



Trinitrat de celuloză

Esterificarea grupelor —OH din celuloză cu amestec sulfonitric ($HNO_3 + H_2SO_4$) are loc cu formarea nitraților de celuloză. Obținerea mono-, di- sau trinitraților de celuloză se realizează în funcție de raportul molar celuloză : amestec sulfonitric utilizat; nitrații celulozei se numesc impropriu *nitroceluloză*. Utilizările nitraților de celuloză sunt determinate de gradul de nitrare a celulozei.

Ață de celuloză

Nitrații de celuloză

Fulmicotonul are un conținut în azot apropiat trinitratului de celuloză și se folosește la fabricarea pulberii fără fum.

Colodiul — un amestec de nitrați cu un conținut în azot apropiat dinitratului de celuloză — este utilizat, sub forma unei soluții alcoolice, în medicină, la protejarea rănilor; prin amestecarea unei soluții de colodiu cu o soluție alcoolică de camfor, rezultă celuloidul, una dintre primele mase plastice, folosit pentru filmele fotografice și cinematografice.

Soluțiile de nitrați cu grad redus de nitrare se folosesc ca lacuri (denumite comercial *duco*).

Celuloidul este inflamabil și a cauzat incendii serioase în cinematografe și secțiile radiologice (raze X) ale spitalelor; din acest motiv, a fost înlocuit cu filme din acetat de celuloză.

Știai că ...

... Hârtia a fost inventată în secolul al II-lea de chinezul Tsai Lun și a fost răspândită în secolele VI–VII în țările Asiei, iar în Europa, în secolele XI–XII. Producția de hârtie s-a dezvoltat mult după inventarea tiparului (1440) de către Johann Gutenberg.

Fabricarea hârtiei

O utilizare foarte importantă a materialelor celulozice o reprezintă fabricarea hârtiei.

Hârtia se obține din celuloză (se folosește lemn de molid, brad) cu adaosuri de fibre animale, minerale, artificiale sau sintetice și materiale de umplutură, de încleiere și colorare.

Fabricarea hârtiei are la bază capacitatea de împâslire a fibrelor celulozice. Se obține mai întâi pasta de hârtie, prin măcinarea umedă a fibrelor de celuloză, la care se adaugă umplutură, clei și coloranți. Pasta omogenizată se întinde pe mașina de tras hârtie, iar colile formate se usucă între valțuri calde. Hârtia obținută se înfășoară sub formă de suluri și se taie în foi.

Activitate de documentare

Caută informațiile necesare pentru a întocmi un proiect cu tema *Fabricarea hârtiei*, care poate avea următorul plan:

- *Incursiune prin istoricul obținerii hârtiei.*
- *Materii prime utilizate pentru obținerea hârtiei; aditivii folosiți și rolul lor.*
- *Etapele procesului de obținere a hârtiei.*
- *Tipuri de hârtie și utilizările lor.*
- *Centre unde se fabrică hârtia în țara noastră.*

APLICAȚII — ZAHARIDE

1. Completează corespunzător spațiile libere:

a. Glucoza conține o grupă carbonil de tip ..... .

b. Amidonul este format din două polizaharide ..... și amilopectina, care au în structura lor resturi de ..... glucoză.

c. Prin reducerea fructozei se obțin ..... stereoizomeri, deoarece se formează un atom de carbon ..... .

d. Acetații de celuloză se folosesc pentru ..... .

2. Alege afirmația / afirmațiile corectă / corecte:

a. Oxidarea glucozei la acid gluconic generează zahăr invertit.

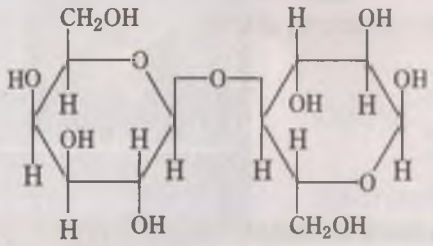
b. Zaharoza este dizaharida obținută prin condensarea a două molecule de α-glucoză.

c. Fructoza are caracter reducător.

d. La oxidarea glucozei cu reactiv Fehling se depune un precipitat roșu de oxid de cupru (I).

3. Lactoza, dizaharida din lapte, provine din glucoză și galactoză.

a. Scrie ecuația reacției de hidroliză.



b. Stabilește legătura eterică ce se formează între cele două resturi de monozaharide și precizează dacă lactoza are caracter reducător.

4. Sarea de calciu a unui acid obținut prin oxidarea unei aldoze conține 16% calciu.

Determină:

a. formula moleculară a zaharidei;

b. volumul soluției de hidroxid de calciu 0,5 M folosit pentru un mol de acid aldonic.

5. Calculează masa soluției de etanol 23% care rezultă din 486 kg de amidon, la un randament global de 80%.

6. Calculează masa de amestec nitrant formată dintr-o soluție de acid azotic 63% și o soluție de acid sulfuric de concentrație 98%, necesară pentru a transforma 810 kg de celuloză în trinitrat de celuloză, știind că HNO_3 și H_2SO_4 se introduc în raportul molar 1:2.

7. Se hidrolizează 0,342 g zaharoză, iar amestecul rezultat se tratează cu reactiv Tollens și apoi se neutralizează cu soluție de hidroxid de sodiu 0,2 M.

Calculează:

a. masa argintului depus;

b. volumul soluției de NaOH 0,2 M consumat.

TEST DE EVALUARE

1. Alegeți termenul din paranteză care completează corect fiecare dintre afirmațiile:

a. Glucoza este o monozaharidă de tip ..... (aldohexoză / cetohexoză).

b. Zaharoza se formează prin condensarea unei molecule de ..... și una de α-glucoză. (β- fructoză / α- fructoză)

c. Prin hidroliza enzimatică a amidonului se formează ..... (α- glucoză / β- glucoză).

d. Caracterul reducător al glucozei se pune în evidență prin reacția cu ..... (reactivul Tollens / H_2).

2. Stabilește asocierile corespunzătoare dintre cifrele coloanei A și literele coloanei B.

A	B
1. β-Glucoza	a) Se utilizează pentru obținerea mătăsii vâscoză
2. Amidonul	b) Este polizaharida de rezervă în regnul animal
3. Celuloza	c) Se identifică cu iod în iodură de potasiu
4. Glicogenul	d) Este cea mai dulce monozaharidă
5. Fructoza	e) Prin policondensare formează amidon
	f) Se dizolvă numai în reactiv Schweitzer
	g) Formează prin policondensare celuloza

3. Justifică prin ecuațiile reacțiilor chimice afirmațiile:

a. Glucoza are caracter reducător, care poate fi pus în evidență cu reactivul Fehling.

b. Prin condensarea α-glucopiranozei cu β-fructofuranoza, se formează o dizaharidă numită zaharoză.

4. Un amestec format din 144 g glucoză și fructoză se tratează cu reactiv Fehling. Știind că se depun 28,8 g precipitat roșu, determină conținutul procentual în fructoză al probei.

ACIZI NUCLEICI

Acizi nucleici (Polinucleotide)

↓

Mononucleotide

↓

Nucleozide + Acid fosforic

↓

Baze azotate + Riboză sau Dezoxiriboză

Structura schematică a acizilor nucleici

Acizii nucleici sunt compuși macromoleculari care se regăsesc în toate celulele vii. Acizii nucleici au proprietatea lor specifică de a depozita și transfera informația genetică; având proprietatea de a se duplica sunt *transmițătorii caracterelor ereditare*.

La clasificarea proteinelor ai aflat că o categorie importantă de proteide (heteroproteine) o reprezintă nucleoproteidele, prezente în nucleele tuturor celulelor. Prin hidroliză nucleoproteidele formează proteine și acizi nucleici.

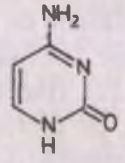
Unitățile structurale, *monomerii* care formează macromoleculele acizilor nucleici se numesc nucleotide.

Nucleotidele se compun dintr-o bază azotată (baze pirimidinice și baze purinice), o monozaharidă cu cinci atomi de carbon-pentoză și un rest de acid fosoforic.

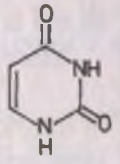
Din *acizii nucleici* s-au izolat ca baze azotate următoarele:

- Baze pirimidinice: *citozina, uracil, timina.*
- Baze purinice: *adenina, guanina.*

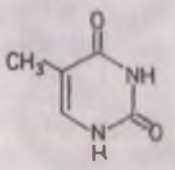
Nucleotidele sunt unități monomere ale acizilor nucleici, așa cum și aminoacizii sunt unitățile monomere ale proteinelor.



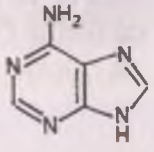
Citozina (C)



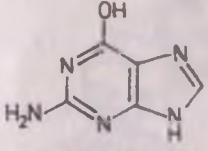
Uracil (U)



Timina (T)

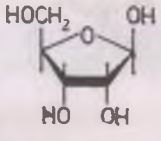


Adenina (A)

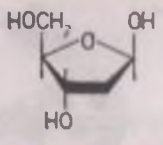


Guanina (G)

Pentozele din structura nucleotidelor sunt: D-riboza, 2-dezoxi-D-riboza.

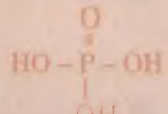


D-riboza

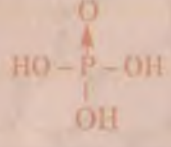


D-dezoxiriboza

Acidul fosforic (H_3PO_4)

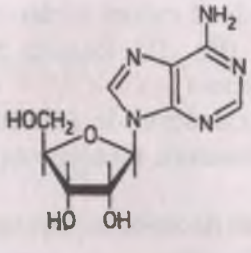


sau

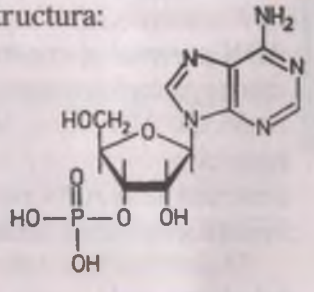


Ambele structuri sunt utilizate pentru reprezentarea acidului fosforic.

De exemplu, nucleotida formată din adenozină (adenină + D-riboza) și acid fosforic are structura:



Adenozina



Acid adenilic (nucleotida din ARN)

Nucleozidele primesc denumiri după numele bazei care intră în compoziția lor.

Baza cu azot	Nucleozide	
	Riboză	Dezoxiriboză
Adenina	Adenozină	Dezoxiadenozină
Guanină	Guanozină	Dezoxiguanozină
Citozină	Citidină	Dezoxicitidină
Timină	Timidină	Dezoxitimidină
Uracil	Uridină	Dezoxiuridină

Prin hidroliza nucleotidelor (esteri ai acidului fosforic) se formează nucleozida și acidul fosforic; nucleozidele sunt formate din pentoze și bazele azotate.

Nucleozide:
- Ribonucleozide → formează unitatea structurală a acizilor ribonucleici (ARN), acizi nucleici din plasma celulelor.
- Dezoxiribonucleozide → formează unitatea structurală a acizilor dezoxiribonucleici (ADN), acizi nucleici din nucleele celulelor.

Bazele azotate din:
- ADN → sunt: A, G, C, T.
- ARN → sunt: A, G, C, U.

În macromoleculele acizilor nucleici, moleculele nucleotidelor sunt unite între ele prin restul de acid fosforic din poziția 3 a unei molecule cu grupa hidroxil primar din poziția 5, a celeilalte molecule.

Macromoleculele de acizi nucleici conțin, după proveniență, de la câteva mii la câteva milioane de resturi de mononucleotide.

Macromoleculele ADN sunt formate din două catene răsucite în spirală (dublă elice), (fig. 21). Bazele purinice (A, G) și pirimidinice (C, T) se află în interiorul elicei, iar resturile de pentoză (dezoxiriboză) și de fosfat în exteriorul ei. Între resturile de baze azotate se formează legături de hidrogen, între bazele azotate complementare, respectiv *o bază purinică de pe o catenă cu una pirimidinică de pe altă catenă. Formează legături de hidrogen:*

- adenina (A) cu timina (T)
- guanina (G) cu citozina (C)

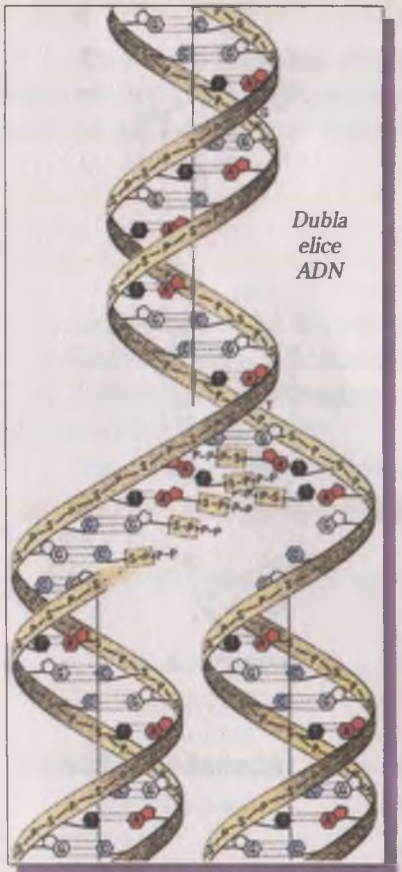
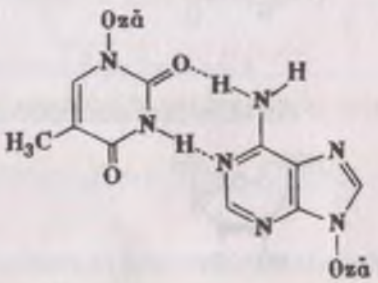
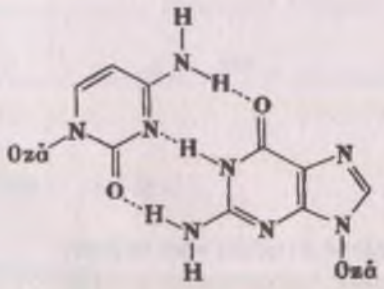


Fig. 21. Replicarea ADN (desfacerea dublei elice)



Adenină - timină



Guanină - citozină

Biosinteza ADN constă în replicarea, adică desfacerea dublei elice de ADN parental și construirea pe fiecare din cele două catene a câte unei catene complementare, câte o replică la fiecare (fig. 21). Rezultă două molecule ADN fiice, identice cu parentala. De aceea sinteza ADN este numită replicare semiconservativă. Ea asigură transferul de *informație genetică* de la ADN parental la ADN fiu și, în consecință, menținerea stabilității genetice a fiecărui organism (a speciei).

Moleculele ADN din diferite celule și virusuri se deosebesc prin raportul dintre cele patru tipuri de monomeri nucleotidici, prin secvența

Știai că ...

... ADN a fost izolat prima dată de către Friedrich Miescher din celulele și sperma de somon, care în 1869 a publicat o serie de lucrări remarcabile în legătură cu ADN. El a denumit produsul izolat „nucleină", datorită prezenței acesteia în nucleele celulelor.

nucleotidelor și prin masa lor moleculară. Pe lângă cele patru baze azotate (A, G, T, C) în anumite tipuri de ADN, îndeosebi de origine virală, se găsesc mici cantități de derivați metilați ai acestor baze.

Acidul ribonucleic, ARN, se găsește în celule sub forma a trei tipuri majore:

- ARNm — ARN mesager
- ARNr — ARN ribozomal
- ARNt — ARN de transfer

În procesul de sinteză a proteinelor, rolul esențial revine acizilor nucleici. Biosinteza proteinelor presupune două etape:

- la nivelul nucleelor celulelor
- la nivelul plasmei celulare (în citoplasmă)

Nucleele celulelor conțin ADN. Anumite segmente ale elicei duble de ADN, numite gene, conțin informații care trebuie transmise în citoplasmă pentru a dirija sinteza unei anumite proteine de către acizii nucleici ARN, care participă direct la procesul de sinteză. Aceste informații, cunoscute sub numele de cod genetic, *asigură transmiterea caracterelor ereditare*. Se disting două etape; în prima etapă se transcrie codul genetic de pe segmentele de ADN din genă pe ARNm. În continuare ARNm trece în citoplasmă, unde are rol de „tipar" pentru sinteza proteinei respective. La această sinteză iau parte ARNr și ARNt.

Secvențele grupate în câte trei nucleotide care corespund sintezei unui aminoacid formează ceea ce se numește cod genetic. Deoarece ARNm a fost transcris de pe un ADN cu o anumită secvență, se traduce prin sinteza unei proteine în care ordinea aminoacizilor componenți e bine determinată.

Procesul de sinteză a proteinelor are loc permanent în organismele vii. Proteinele formate suferă mereu transformări biochimice, hidrolize sau degradări enzimatice și trebuie înlocuite; în timpul creșterii, proteinele se sintetizează din aminoacizii proveniți din hrană sau prin transformarea biochimică a zaharidelor și a grăsimilor.

GRĂSIMI

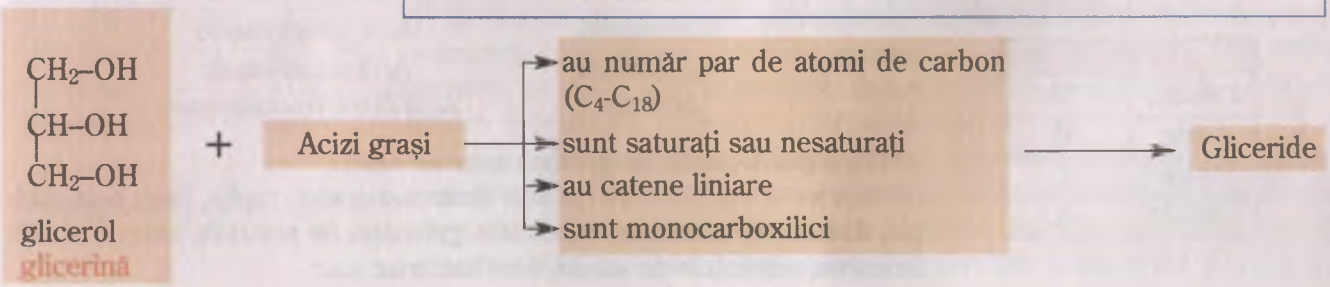
Generalități. Proprietăți

Amintește-ți!

Grăsimile solide și uleiurile aparțin unei clase de compuși naturali cunoscută sub numele de *lipide*, care, alături de *glucide* și *proteine* formează constituenții de bază ai materiei vii.

Principalii componenți ai grăsimilor sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași numiți *gliceride* (trigliceride, triacilgliceroli).

În compoziția grăsimilor, alături de gliceride, se găsesc: acizi grași liberi, coloranți, ceruri, vitamine, proteine ș.a.



Acizii grași frecvent întâlniți în compoziția grăsimilor (liberi sau esterificați) sunt prezentați în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Principalii acizi grași frecvent întâlniți în grăsimi

Formula structurală a acidului	Denumirea uzuală	Surse naturale (principale)
$CH_3 - (CH_2)_2 - COOH$	Acid butiric	Unt de vacă
$CH_3 - (CH_2)_{10} - COOH$	Acid lauric	Nucă de cocos
$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$	Acid palmitic	Grăsimi vegetale, animale, om
$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$	Acid stearic	Grăsimi animale și vegetale
$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$	Acid oleic	Uleiuri vegetale, bacterii, grăsimi animale

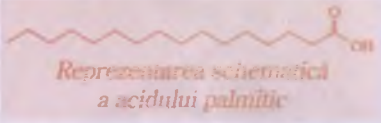
Fig. 20. Structura acidului stearic

Grăsimile
- solide conțin gliceride ce provin în special de la acizii grași saturați
- lichide (uleiurile) conțin gliceride care provin în special de la acizii grași nesaturați

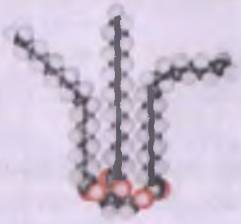
Gliceridele din compoziția grăsimilor sunt *mixte* (provin de la acizi grași diferiți):

$CH_2–O–CO–(CH_2)_{14}–CH_3$
$CH–O–CO–(CH_2)_{14}–CH_3$
$CH_2–O–CO–(CH_2)_{16}–CH_3$
dipalmitostearină (structura asimetrică)

$CH_2–O–CO–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_7–CH_3$
$CH–O–CO–(CH_2)_{14}–CH_3$
$CH_2–O–CO–(CH_2)_{16}–CH_3$
oleopalmitostearină



Reprezentarea schematică a acidului palmitic



Structura unei gliceride nesaturate

Gliceridele din țesutul adipos uman sunt în principal formate din:

Acidul	%
Palmitic	28
Oleic	45
Stearic	7
Linoleic	8

Activitatea individuală 12

1. Determină denumirile științifice ale acizilor grași din tabelul 3.4.
2. Scrie formulele structurale ale gliceridelor:
a) Dipalmitostearină (simetrică); b) Dioleopalmitină (2 izomeri); c) Oleopalmitostearină (3 izomeri, unul dintre aceștia a fost reprezentat mai înainte).

R

1. Denumirile științifice ale acizilor grași menționați:

Denumirea uzuală	Denumirea sistematică
Acid butiric	Acid butanoic
Acid lauric	Acid dodecanoic
Acid palmitic	Acid hexadecanoic
Acid stearic	Acid octadecanoic
Acid oleic	Acid Z(*cis*) 9-octadecenoic

Principalele surse de grăsimi naturale sunt :
- grăsimi de origine vegetală: floarea-soarelui, rapița, inul, soia, ricinul, dovleacul, arahidele, măslinele, germenii de porumb, tungul, nucile de cocos, semințele de susan, bumbac, mac ș.a.;

Știai că ...

... Floarea-soarelui, o plantă originară din Mexic, a fost adusă în Europa în secolul al XVI-lea, iar la noi, în timpul primului război mondial. Semințele se compun din 45% coajă și 55% miez, care conține aproximativ 50% ulei.

... Tungul este un copac de 3–10 m înălțime, originar din China și Japonia, cu fructe zemoase (drupe).

Organismele vii sintetizează acizii superiori care, prin esterificare cu glicerină, se transformă în gliceride; „materia primă" fiind acidul acetic, acizii rezultați din aceste sinteze biochimice nu pot avea decât număr par de atomi de carbon.

• grăsimi de origine animală: seul de bovine, seul de oaie, grăsimea de porc (untura), untul, uleiurile de pește, balenă, delfin, focă ș.a.

Plantele sintetizează gliceridele din amidon, iar animalele le iau prin alimentație din plante sau le sintetizează din glucide.

Proprietățile grăsimilor

Grăsimile, fiind amestecuri de diverse gliceride, nu se pot caracteriza prin constante fizice nete. Astfel, grăsimile nu au puncte de topire fixe; la încălzire se înmoaie, după care se topesc într-un interval de temperatură.

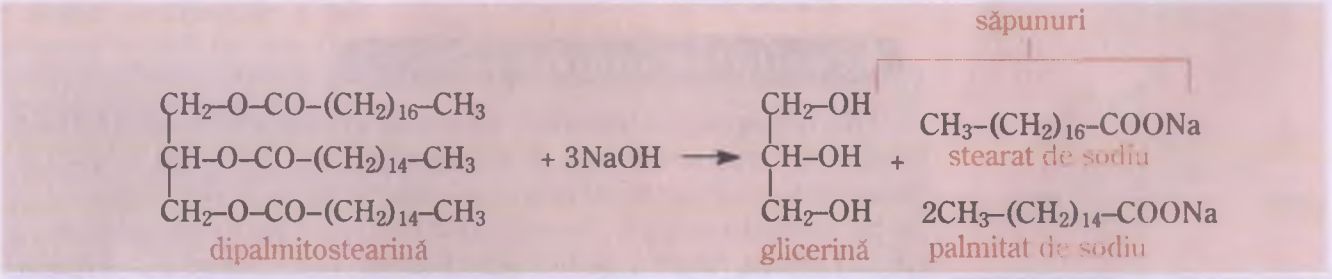
Grăsimile sunt insolubile în apă, dar ușor solubile în solvenți organici (hidrocarburi, compuși halogenați, alcooli ș.a.).

Hidroliza

Principala proprietate a gliceridelor este hidroliza.

Hidroliza
- *mediu acid* → Acizi grași + Glicerină
- *mediu bazic* → Săruri ale acizilor grași (Săpunuri) + Glicerină

Deoarece sărurile acizilor grași se numesc *săpunuri*, hidroliza bazică a grăsimilor s-a numit *saponificare*. De exemplu, prin hidroliza dipalmitostearinei se formează:



Alimentul	Grame grăsime/ 100 g aliment
Lapte	3,8
Brânză	33
Pui	17,7
Unt	82
Ouă	10,9
Ulei alimentar	99,9
Alune prăjite	49
Pâine albă	1,7

Despre compușii tensioactivi (săpunuri și detergenți) ai studiat în clasa a X-a.

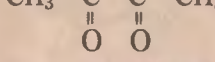
Hidroliza enzimatică a grăsimilor

Grăsimile, componente esențiale ale alimentației normale a omului și a animalelor superioare, au rol important ca sursă de energie, alături de glucide. În cazul unei alimentații prea abundente în grăsimi, acestea se depun în țesuturile animale, constituind rezerve.

În cursul digestiei, organismul animal hidrolizează grăsimile în glicerină și acizi grași, în prezența unor enzime (biocatalizatori) numite *lipaze* (lipazele se găsesc în salivă, în sucul gastric, intestin, pancreas). Acizii grași rezultați în urma hidrolizei străbat peretele intestinului și ajung în

Grăsimile provenite de la acizii graşi nesaturaţi se pot hidrogena catalitic. Prin hidrogenarea grăsimilor lichide (a uleiurilor), se obţin grăsimi solide. Astfel se obţine margarina. Prin hidrogenarea uleiurilor vegetale se obţin grăsimi vegetale care, amestecate cu lapte, vitamine (A şi D), coloranţi şi alţi aditivi, se comercializează sub diferite *tipuri de margarină*.

Pentru aroma caracteristică untului se adaugă mici cantităţi dintr-un compus dicarbonilic:



butandionă (diacetil)

sânge, unde se combină din nou cu glicerină esterificată cu acid fosforic. Astfel se formează fosfatidele, care servesc pentru transportul acizilor graşi spre alte organe unde se sintetizează noi grăsimi.

În celule, acizii graşi se degradează printr-o succesiune complexă de reacţii biochimice, în care se degajă energie, produşii finali fiind CO_2 şi H_2O.

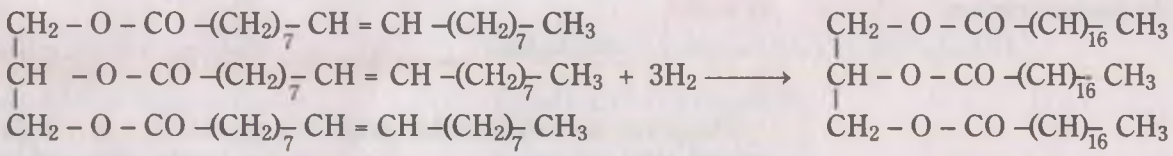
Grăsimile constituie o sursă importantă de energie. În ţările dezvoltate, grăsimile reprezintă aproximativ 45% din energia totală consumată de populaţie; această proporţie ridicată de grăsimi în dietă este nedorită, fiind cauza multor boli, în special ale celor de inimă.

Reacţii de adiţie la grăsimi. Hidrogenarea grăsimilor

Prin hidrogenarea grăsimilor lichide (a uleiurilor) care provin din acizi nesaturaţi, se obţin grăsimi solide, ca urmare a transformării radicalilor acizi nesaturaţi (cu legături duble) în radicali acizi saturaţi.

Hidrogenarea se realizează la 150°–200°C şi 2–15 at în prezenţa catalizatorului de Ni, Pt sau Pd.

Hidrogenarea completă, cu formarea de gliceride ale acizilor saturaţi, duce la obţinerea de gliceride solide similare celor din seul de vacă.



trioleină — tristearină

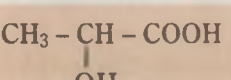
Săpunurile de toaletă conţin pe lângă sărurile acizilor graşi şi alte adaosuri necesare pentru îmbunătăţirea calităţii acestora (substanţe hidratante, parfumuri, dezinfectanţi, uleiuri ş.a.)

Activitatea individuală 13

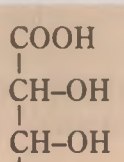
1. Prin hidrogenarea uleiurilor (ce conţin în proporţie mare gliceride ale acizilor graşi nesaturaţi), se obţin grăsimi vegetale solide, folosite în amestec cu vitamine şi alţi aditivi, sub diferite tipuri de margarină.
a) Scrie ecuaţia reacţiei chimice pentru hidrogenare dioleostearinei.
b) Calculează volumul de hidrogen necesar (c.n.) pentru a hidrogena 0,2 moli dioleostearină.
2. Determină prin calcul: a) indicele de saponificare (numărul de miligrame de hidroxid de potasiu consumat la saponificarea unui gram de grăsime) al dipalmitostearinei; b) indicele de iod (numărul de grame de iod care reacţionează cu 100 g grăsime) al dioleopalmitinei.
3. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare afirmaţiilor: a) Hidroliza acidă a acetatului de etil este un proces de echilibru. b) Prin hidrogenarea trioleinei se formează tristearină. c) Saponificarea cu hidroxid de potasiu a unui mol de dipalmitină are loc cu formarea unui mol de glicerină şi doi moli de palmitat de potasiu.
4. Calculează: a) masa de săpun de sodiu cu 10 % apă ce se poate obţine din 688 kg oleopalmitostearină la un randament al reacţiei de saponificare de 80%; b) volumul soluţiei de hidroxid de sodiu 5M utilizat.

Acidul salicilic

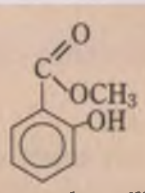
Hidroxiacizii *sunt compuși organici cu grupă funcțională mixtă, care conțin una sau mai multe* ***grupe carboxil*** **(– COOH)** *și una sau mai multe* ***grupe hidroxil*** **(– OH).**



acid 2-hidroxipropanoic
(acid lactic)



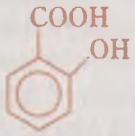
acid tartric



esterul metilic al acidului salicilic

Acidul salicilic a fost preparat în 1853 de către Gerhardt prin reacția acidului salicilic cu clorură de acetil. În 1900, Hofmann obține brevet pentru acetilarea acidului salicilic cu anhidrida acetică. A fost utilizat în chimioterapie în 1899 de către Dreser.

Acidul salicilic este un hidroxiacid cu o *grupă carboxil* (– COOH) și o *grupă hidroxil* (– OH) *legate de nucleul aromatic în pozițiile 1,2.*



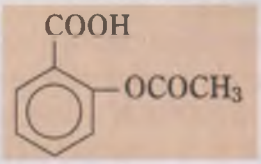
acid 2-hidroxibenzoic
(acid salicilic)

Deoarece grupa hidroxil este legată de nucleul aromatic, acidul salicilic face parte din categoria compușilor de tip *acizi fenoli.*

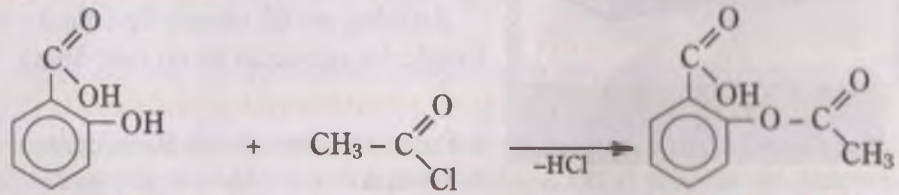
Acidul salicilic se găsește în natură liber, și ca ester metilic (salicilat de metil) în unele uleiuri esterice; este un solid cristalin puțin solubil în apă rece, dar solubil în apă caldă, în alcool și eter.

Acidul salicilic se folosește în diferite sinteze și datorită proprietăților sale antiseptice se utilizează la *conservarea unor alimente și băuturi.*

Cea mai importantă proprietate a acidului salicilic constă în esterificarea sa cu obținerea acidului acetilsalicilic (aspirina).



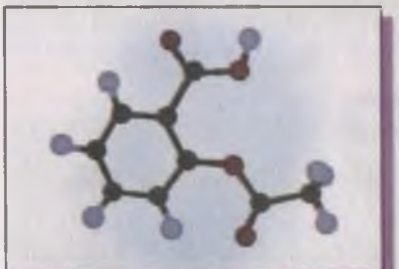
Acidul acetilsalicilic se obține prin acetilarea acidului salicilic cu clorură de acetil sau cu anhidridă acetică.



acid salicilic (acid *o*-hidroxibenzoic) + clorură de acetil → acid acetilsalicilic (–HCl)

Acidul acetilsalicilic este o substanță solidă, cristalină, albă. Având o solubilitate mică în apă (1 g la 300 mL de apă la 25°C), se recomandă o cantitate mare de apă la înghițirea aspirinei.

Aspirina folosită ca medicament conține pe lângă principiul activ (acidul acetilsalicilic) și alți excipienți (amidon, carbonați ș.a.m.d.) cu rol de „tamponare" a efectului acid.



Acid acetilsalicilic — model structural

Aspirina (Acidul acetilsalicilic)

Aspirina este un medicament frecvent utilizat pentru diminuarea sau suprimarea durerii (analgezic), scăderea temperaturii (antipiretic) și ca antiinflamator.

Acidul acetilsalicilic, având aciditatea mult mai redusă decât a acidului salicilic, permite utilizarea sa ca medicament cu acțiune analgezică, antipiretică, antiinflamatorie, și pentru profiiaxia trombozelor arteriale la bolnavii cu risc de infarct miocardic sau de accidente vasculare.

Unele forme farmaceutice sub care se comercializează aspirina

Aspirina se comercializează sub mai multe *forme farmaceutice:*

- Aspirina
  - simplă (tablete)
  - tamponată (comprimate ce conțin carbonat de calciu sau alte săruri)
  - efervescentă (comprimate ce conțin carbonat acid de sodiu care produc efervescență în apă prin formarea dioxidului de carbon)
  - efervescentă cu vitamina C (Upsarin ș.a.)

Activitate experimentală

1. Hidroliza acidului acetilsalicilic

- Pune într-o eprubetă câteva cristale de aspirină.
- Adaugă 6–7 mL de apă distilată și agită eprubeta până la dizolvarea cristalelor.
- Toarnă jumătate din soluția obținută în altă eprubetă.
- Încălzește până la fierbere (câteva minute) una dintre cele două eprubete; răcește conținutul.
- Introdu în fiecare eprubetă câteva picături de clorură ferică, $FeCl_3$.

Vei constata că apare o colorație roșu închis numai în eprubeta cu soluție supusă fierberii, întrucât a avut loc hidroliza acidului acetil salicilic (foarte ușor chiar și în absența catalizatorului acid sau bazic).

Aspirina nu dă reacție de culoare cu $FeCl_3$ deoarece grupa hidroxil fenolic din molecula sa nu este liberă.

2. Identificarea acidului salicilic

- Pune într-o eprubetă câteva cristale de acid salicilic.
- Adaugă 3 mL de apă și eventual încălzește ușor eprubeta pentru dizolvarea acidului salicilic.
- Pune câteva picături de clorură ferică, $FeCl_3$.

Se observă apariția culorii caracteristice grupei – OH fenolice (aceeași ca și în experimentul anterior). Reacția cu $FeCl_3$ este reacția caracteristică pentru identificarea fenolilor.

Activitatea individuală 14

1. a. Scrie ecuația reacției de obținerea acidului acetilsalicilic folosind anhidrida acetică în locul clorurii de acetil.

b. Calculează masa (g) de acid salicilic la un randament de 80% utilizat pentru a prepara acidul acetilsalicilic necesar obținerii unei folii ce conține 20 comprimate de aspirină, dacă fiecare comprimat are masa de 500 mg iar substanța activă reprezintă 70% din conținut .

Laptele acru conține acid lactic

2. Acidul lactic (acid α-hidroxipropionic) având un atom de carbon asimetric poate exista sub forma a doi izomeri optici *(dextrogir, levogir)* și a unui *amestec racemic*. În laptele acru se găsește acid lactic racemic provenit din fermentația zahărului din lapte, lactoza, de către enzimele produse de bacterii ca *Bacillus lactic acidi*.

a. Scrie formula structurală a acidului lactic și a celor doi izomeri optici.

b. Un intermediar al metabolismului glucidelor (glicogenului) este acidul piruvic (acid α-cetopropionic); în absența oxigenului, acidul piruvic se transformă în acid lactic printr-o reacție de reducere; scrie ecuația reacției de reducere care are loc.

3. Acidul glicolic (acid hidroxiacetic) se găsește în strugurii necopți, în frunzele de viță sălbatică ș.a. Se poate obține din acid acetic prin succesiunea de reacții

$$CH_3 - COOH + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} A \xrightarrow[-HCl]{H_2O/HO^-} \text{acid glicolic}$$

Acidul glicolic se folosește în industria adezivilor, a unor polimeri biodegradabili, în industria detergenților.

a. Scrie ecuațiile reacțiilor precizate pentru obținerea acidului glicolic.

b. Calculează volumul de clor utilizat la temperatura de 227°C și presiune de 2 atmosfere necesar obținerii a 1000 kg acid glicolic dacă randamentul global al reacțiilor este 80%.

Amintește-ți!

- *Reacțiile endoterme — au loc cu absorbție de căldură.*
- *Reacțile exoterme — au loc cu cedare de căldură.*

Tabelul 3.5. Valoarea energetică a unor alimente

Alimentul	kcal/100 g
Carne de pasăre	180
Carne de vită	200
Carne de porc	300
Unt	740
Brânză grasă	400
Brânză slabă	150
Lapte de vacă	40
Ouă	150
Zahăr	400
Făină	360
Cartofi	100
Pâine albă	235
Mere	46
Portocale	35
Alune	570
Varză verde	22

REACȚII EXOTERME ȘI ENDOTERME CARE AU LOC ÎN ORGANISMELE VII

Importanța reacțiilor de oxidare în organismul uman

În organismele vii au loc numeroase și variate transformări chimice implicând atât sinteze de molecule complexe, cât și procese de descompunere a acestora în molecule mai simple.

Plantele au capacitatea de a sintetiza zaharide, prin fotosinteză (proces endoterm — în care se consumă energie solară), pornind de la substanțe anorganice simple, CO_2 și H_2O.

Animalele nu au această funcție; dimpotrivă, ele consumă zaharide (pe care le iau din alimentele vegetale), folosindu-le la producerea energiei și a altor substanțe necesare organismului.

Creșterea și existența organismului animal înseamnă consum de energie; energia necesară organismului animal și, implicit, omului este consumată pentru:

- Întreținerea unor funcții vitale (activitate nervoasă, respirație, activitate circulatorie ș.a.).
- Sintetizarea unor substanțe necesare organismului.
- Desfășurarea activităților fizice.

Rezolvă!

Calculează valorile energetice în kJ/100 g aliment, știind că 1 cal = 4,185 joule.

Tabelul 3.6. Nevoile energetice ale organismului uman

Vârsta	Necesarul de kcal	
	Bărbați	Femei
10 ani	2350	2350
13 ani	2950	2650
15 ani	3250	2550
18 ani	3650	2400
19 ani	3750	2350
20–35 ani	3000	2200
36–65 ani	2900	2150
66–75 ani	2350	2050
peste 75 ani	2100	1900

Tabelul 3.7. Energia necesară unui adult este determinată de tipul activității pe care o desfășoară

Activități	Necesarul de kcal (aproximativ)	
	Bărbați	Femei
sedentare	2600	2000
moderate	3000	2300
intense	3800	2600

- Menținerea constantă a temperaturii corpului (care pierde căldură în contact cu mediul mai rece).

Toate aceste procese au loc cu absorbție de energie, fiind **reacții endoterme**. Energia care se consumă este produsă prin transformările biochimice ale unor substanțe din alimente; reacțiile în urma cărora se cedează energie sunt **reacții exoterme**.

Substanțele introduse în organism pentru a produce energia vitală sunt: **grăsimile, zaharidele și proteinele**. Alimentele reprezintă „combustibilul" care ne furnizează energia, și valoarea energetică a acestora se măsoară în **kcal** (sau kJ) raportată la o anumită cantitate de produs alimentar. Câteva dintre acestea sunt prezentate în tabelul 3.5.

Rația alimentară trebuie să asigure organismului cantități suficiente de **proteine, glucide, grăsimi, vitamine și elemente (minerale)**.

Valoarea alimentară a proteinelor este apreciată după conținutul lor în aminoacizi. Alimente precum carnea, peștele, ouăle, făina, orezul, soia, mazărea conțin în cantități variabile (50–2 650 mg/100 g produs) toți cei 8 aminoacizi esențiali. Nevoile minime zilnice ale celor 8 aminoacizi esențiali pentru un adult sunt în jur de circa 1 g proteine/kg corp.

Principalele **surse de energie** sunt **glucidele și lipidele**. Nevoile energetice ale organismului sunt diferite, în funcție de vârstă și de tipul activității (tabelul 3.6 și tabelul 3.7). Glucidele se găsesc în alimente ca zahăr, miere, dulceață, pâine, paste făinoase, cereale, legume și fructe. Rația necesară zilnică de zaharuri este de aproximativ 4–6 g glucide/kg corp. Asigurându-se cantitatea suficientă de glucide, se economisesc proteinele, evitându-se folosirea acestora în scopuri energetice.

Lipidele furnizează o cantitate mare de calorii față de proteine sau glucide. Astfel, 1 g de lipide furnizează aproximativ 9 kcal, față de aproximativ 4 kcal cât furnizează 1 g de glucide. Pe lângă furnizarea de calorii, lipidele au și rol antitoxic și de factor care contribuie la economisirea proteinelor. Ele transportă vitaminele liposolubile și anumiți acizi grași. Nevoia zilnică de lipide este de aproximativ 1–2 g/kg corp.

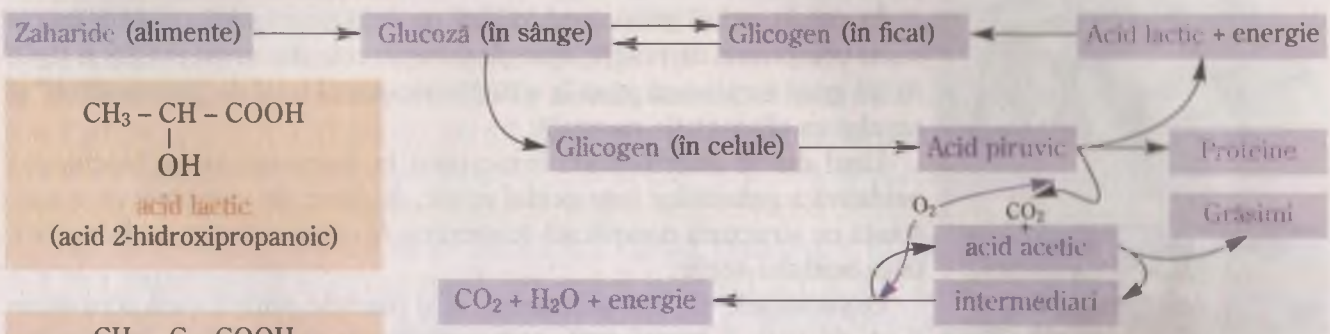
Proteinele, lipidele și glucidele trebuie asigurate într-o proporție echilibrată. Una din regulile practice pentru un aport de 2 900 kcal presupune consumul zilnic a 100 g proteine, 100 g lipide și 400 g glucide. Trebuie avut în vedere efectul grăsimilor ingerate asupra colesterolului. Astfel, grăsimile ce conțin acizi grași saturați (untul, smântâna, grăsimi animale) determină creșterea colesterolului, pe când grăsimile ce provin de la acizi nesaturați (uleiul de porumb, de floarea-soarelui, de pește, de soia ș.a.) determină scăderea acestuia.

Pe lângă energie, organismul are nevoie și de alte substanțe din care să-și creeze celulele care să-i asigure menținerea anumitor funcții. O parte din aceste substanțe se găsesc ca atare în alimente — **ionii unor elemente (minerale), vitaminele** —, iar altele se formează în organism prin transformări biochimice ale proteinelor, zaharidelor și grăsimilor. Zaharidele și grăsimile se pot substitui parțial unele pe altele; de exemplu, grăsimile sunt sintetizate în organisme de unii produși de descompunere ai zaharidelor. Proteinele și vitaminele trebuie să fie conținute în anumite cantități într-o alimentație normală.

Piramida trofică.

Transformarea glucidelor, lipidelor, aminoacizilor în energie sau în alte substanțe necesare organismului presupune o mare varietate de procese biochimice, catalizate de enzime cu structuri deosebit de complexe. În cele ce urmează vor fi prezentate pe scurt procesele biochimice, procesele de oxidare prin care se transformă *zaharidele, grăsimile* și *proteinele*.

Transformarea zaharidelor în organismul uman are loc prin intermediul unor procese complexe catalizate de enzime. Simplificat, transformările care au loc sunt:

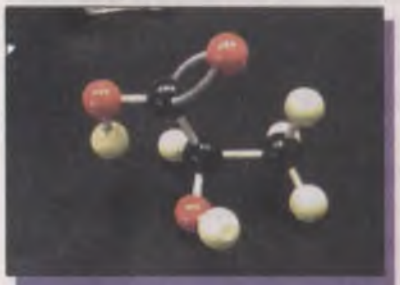


$CH_3 - CH(OH) - COOH$

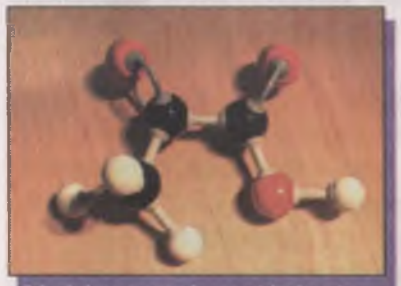
acid lactic
(acid 2-hidroxipropanoic)

$CH_3 - C(=O) - COOH$

acid piruvic
(acid 2-oxopropanoic,
acid cetopropionic)



Model structural — acid lactic



Model structural — acid piruvic

În cursul digestiei, zaharidele se transformă în *glucoză*; din tubul digestiv glucoza trece în sânge, iar de aici, când concentrația ei depășește o anumită limită, se depune în ficat sub formă de *glicogen*.

Glicogenul din ficat constituie o importantă rezervă a organismului; la „cererea" celulelor, glicogenul se poate transforma în glucoză, care este transportată de circuitul sanguin până la acestea.

În celule are loc procesul de degradare propriu-zis, în scopul producerii de energie și de intermediari pentru anumite sinteze. În mod normal, celulele sunt alimentate cu cantități suficiente de oxigen, aduse de sânge; în aceste condiții, degradarea glicogenului se face *aerob, cu degajare mare de energie,* rezultând CO_2 și H_2O.

Dacă oxigenul este insuficient (de exemplu, în timpul unui efort muscular intens), celulele transformă glicogenul *anaerob* până la *acid lactic*; energia degajată este mult mai mică decât în cazul procesului aerob.

Un intermediar al transformării glicogenului este *acidul piruvic* ($CH_3 - CO - COOH$); în prezența oxigenului, acidul piruvic este oxidat la acid acetic și CO_2.

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - COOH + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CH_3 - COOH + CO_2$$

acid piruvic — acid acetic

Acidul acetic intră într-un ciclu de reacții cuprinzând mai mulți intermediari; în acest ciclu se consumă acid acetic și oxigen și se formează CO_2 și H_2O.

Unii intermediari ai metabolismului zaharidelor constituie intermediari pentru diferite sinteze din organism. Astfel, acidul piruvic poate fi

transformat în alanină, care intră în alcătuirea proteinelor. Din acid acetic se produc acizi graşi, care sunt apoi esterificaţi cu glicerină, formând grăsimi (trigliceride).

În cursul *digestiei*, grăsimile sunt hidrolizate la glicerină şi acizi graşi, în prezenţa unor enzime numite *lipaze* (se găsesc în salivă, suc gastric, suc intestinal şi suc pancreatic). Acizii formaţi prin hidroliza grăsimilor în cursul digestiei străbat peretele intestinului, ajungând în sânge, unde se combină din nou cu glicerină, esterificată cu acid fosforic; astfel iau naştere derivaţi ai grăsimilor numiţi *fosfatide*. Acestea servesc organismului pentru transportul acizilor graşi spre alte organe, unde servesc pentru sinteze de noi grăsimi.

În celule, acizii graşi sunt oxidaţi pe cale enzimatică printr-o succesiune complicată de reacţii, ajungându-se în cele din urmă la CO_2 şi H_2O. Acizii graşi furnizează până la 40% din necesarul total de „combustibil" al omului cu alimentaţie normală.

Unul dintre intermediarii importanţi în descompunerea biochimică oxidativă a grăsimilor este acidul acetic, fie liber, fie combinat cu o substanţă cu structură complicată (coenzima A), care măreşte mult reactivitatea acidului acetic.

Organismele vii, atât animalele, cât şi plantele, sintetizează acizi superiori, pe care îi transformă, prin esterificare cu glicerină, în grăsimi. Materia primă în sinteza acestor grăsimi este acidul acetic (combinat cu coenzima A). Întrucât acidul acetic are doi atomi de carbon, acizii care rezultă din aceste sinteze biochimice nu pot avea decât un număr par de atomi de carbon în moleculele lor.

Aminoacizii formaţi prin hidroliza proteinelor servesc şi ca sursă de energie, îndeosebi în situaţia în care sunt ingeraţi în cantităţi mai mari decât cele necesare pentru a înlocui proteinele uzate din organism. Când sunt folosiţi drept combustibil, aminoacizii pierd grupa amino, după care catena de atomi de carbon rămasă se transformă pe două căi: conversie în glucoză sau oxidare la CO_2 şi H_2O.

Pe lângă energie, organismul are nevoie şi de alte substanţe din care îşi creează celulele ce îi asigură menţinerea anumitor funcţii. O parte din aceste substanţe se găsesc ca atare în alimente: ionii unor elemente (minerale), vitaminele iar altele se formează în organism prin *transformările biochimice ale proteinelor, zaharidelor şi grăsimilor*. Proteinele şi vitaminele trebuie să se regăsească în anumite cantităţi într-o alimentaţie normală.

Surse de proteine şi vitamine pentru o alimentaţie corectă şi normală

Activitate de documentare

➤ Utilizând sursele de informare pe care le ai la dispoziţie, cunoştinţele dobândite în clasa a X-a, întocmeşte un eseu cu tema *„Vitaminele şi mineralele – factori nutritivi vitali ai organismului"*, prezentând:

- *răspândirea vitaminelor şi mineralelor în alimente;*
- *proprietăţile şi rolul lor fiziologic;*
- *efectele carenţelor şi modalităţi de combatere a avitaminozelor prin hrănire corectă şi completă.*

RĂSPUNSURI

Cap. 1 pag. 22 **10.** a. $[H_3^+O] = [CH_3COO^-] = 6 \cdot 10^{-4}$; $[CH_3COOH] = 194 \cdot 10^{-4}$; b. $pH = 4 - lg\ 6$

Cap. 2 pag. 32 **5.** $C_3H_4 : C_3H_6 = 1 : 1$ (raport molar) **6.** a. 13,33 t carbid; b. 6250 kg; c. 50 m^3 sol HCl. **7.** b. 221,59 L. **8.** a. 35,68%; b. C_u = 50%; C_t = 80%; η = 62,5%; c. 1125 kg. **9.** a. 1629 L; b. C_u = 72,73%; C_t = 81,82%; η = 88,89%. **10.** C_u = 51,4%; C_t = 99,38%; η = 51,72%; b. 1234,4 kg toluen; c. 2270,36 kg amestec sulfonitric. **11.** Raport molar etanol: 1–propanol = 1: 2. **12.** a. Raport molar C_3H_6: C_4H_6 = 0,948; b. % C_3H_6 = 42,43 și % C_4H_6 = 57,57; c. 3,375 L soluție. pag. 37 A. I. 5 **3.** 4 m^3 sol. HCl 3 M; **4.** a. 72 %; b. 263,2 Kg. pag. 42 A. I. 7. **1.** a. 80%; a. 57,14%; **2.** Raport molar mononitrofenol: trinitrofenol = 4 : 1. **3.** a. 145,14 g; b. 7,52 moli. pag. 43 A. I. 9. **2.** 14 atomi de carbon; **3.** a. C_u = 80%; C_t = 90%; η = 88,89%; b. 1400 kg. **4.** a. 13,4 g acid sulfanilic; b. 10,645 g sol H_2SO_4 98%. **5.** a. 1925,12 kg; b. 3760 kg fenol. pag. 46 A. I. 11. **2.** a. raport molar 2,41 : 1; b. C_u = 33,33%; C_t = 50%; η = 66,67%; c. 706,67 kg. pag. 49 A. I. 13. **1.** a. 3740 kg; b. 138,1 kg și 3332 kg. **2.** 1306,7 L CH_4. pag. 52 A. I. 15 **3.** 24 kg formol. **4.** 24 L sol NaOH. **5.** 1653,33 kg sol. pag. 56 A. I. 16 **2.** a. $C_8H_{11}N$. pag. 60 A. I. 17 **1.** a. 11,469 m^3; b. 28000 g/mol. **2.** a. 1800 kg policlorură de vinil; b. 1075,2 m^3 HCl; c. $400 < n < 4000$. **3.** 80%. 4. raport molar 1 : 1. **5.** a. 1,47; b. 10,57%. **6.** 86,8 kg butadienă și 63,2 kg α-metilstiren. pag. 66 A. I. 18 **4.** a. volumul scade cu 50 %; b. 40 g; c. 4 moli. **5.** 53,76 L H_2 (c.n.); C_3H_6, C_4H_8. pag. 69 A. I. 20. **2.** C_u = 80,2%, C_t = 91,73%; η = 87,43%; **3.** a. C_4H_8O, butanona; b. 92 g Na. **5.** raport molar = 2 : 1. pag. 73 A. I. 22 1. 28000 kcal; **2.** a. 41% metanol, 59% etanol; b. 1260 L aer. **3.** 3,33 L soluție. **4.** 7,62%. **5.** a. 0,8 L sol; b. 1600 g sol CH_3COOH. pag. 74 **4.** a. A-toluen, B-clorură de benzil, D–alcool benzilic; b. 134,4 L Cl_2 (c.n.); c. 486 g. **5.** A-*p*-xilen; B-2-nitro-1,4-dimetil benzen; C-acid tereftalic; D-acid nitrotereftalic. **6.** 2583,33 kg. **7.** a. acroleină; b. 518,4 g Ag. **8.** a. 66,67 L; b. 58 g. **10.** b. 81,81 % C, 12,12 O, 6,06 % H; c. 880 g. **11.** b. 2240 m^3 aer; c. 403,2 m^3 H_2.

Cap. 3 pag 94. **8.** tripeptidă glicină: alanină = 2:1. **9.** μ = 67878 g/mol; **10.** a și c. **11.** a. $C_6H_{12}N_2O_3$; b. 17,8 g. **12.** a. $C_5H_9NO_4$. pag 113. **4.** a. $C_3H_6O_3$; b. 1L. **5.** 960 kg etanol 23%. pag 120 A. I. 13 **1.** b. 8,96 L H_2; **2.** a. 201,4 mg KOH/1 g grăsime; b. 59, 2 g I_2/100 g grăsime. pag. 122 A. I. 14 **1.** b. 6,7 g acid salicilic; **3.** b. 337,17 m^3 Cl_2.

BIBLIOGRAFIE

1. Avram M. *Chimie organică*, vol I și II, Ed. Academiei, 1983
2. Albert F., Greft C., *Analiza chimică organică*, Ed. Tehnică, 1972
3. Banu C., *Aditivi și ingrediente pentru industria alimentară*, Ed. Tehnică, 2000
4. Durupthya ș.a., *Chimie*, Hachette, 1989
5. Fessenden R. și J.; *Organic Chemystry*, 5th edition, California, USA
6. Hendrickson J. ș.a., *Chimie organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1976
7. Iovu M., *Chimie organică*, EDP, 1999
8. John Mc Murry, *Fundamentals of Organic Chemystry*, Brooks/Cole Publishing Company
9. Nenițescu C.D., *Chimie organică*, vol I și II, EDP, 1980
10. Nicolae A., Ciobanu A. ș.a., *Chimie organică experimentală*, 2001
11. Purdelea D., *Nomenclatura chimiei organice*, Ed. Academiei, 1986
12. Rosenberg J. ș.a. *College Chemystry*, eighth edition, Mc Graw–Hill, 1997
13. Solomons G., *Fundamentals of Organic Chemystry*, 1994, USA Library of Congress Cataloging in Publication Data
14. *** *Enciclopedia de chimie*, Ed. Științifică și Enciclopedică, vol 1–6

CUPRINS

1. CLASE DE COMPUȘI ORGANICI / 3
Compuși halogenați / 5
Compuși hidroxilici / 6
Fenoli: definiție, denumire, clasificare, caracter acid / 6
*Amine / 9
Definiție, denumire, clasificare / 9
*Caracterul bazic al aminelor / 10
*Compuși carbonilici / 12
Definiție, clasificare, denumire / 12
Proprietăți fizice ale compușilor carbonilici / 14
Utilizările compușilor carbonilici / 15
Compuși carboxilici / 16
Definiție, nomenclatură, clasificare / 16
Derivați funcționali ai acizilor / 18
Compuși cu grupe funcționale mixte / 20
Aplicații / 21
Test de evaluare / 22

2. TIPURI DE REACȚII CHIMICE / 23
Reacții de substituție / 23
Reacții de adiție / 24
Reacții de eliminare / 25
Reacții de transpoziție / 26
Randamentul reacțiilor chimice / 27
Conversie utilă, conversie totală / 30
Aplicații / 32
Test de evaluare / 33
Reacții de halogenare / 34
Halogenarea prin reacții de substituție / 34
Halogenarea alcanilor / 34
Halogenarea sistemelor aromatice / 35
Halogenarea prin reacții de adiție / 36
Adiția hidracizilor / 37
Compuși halogenați – rol fiziologic. Acțiune poluantă / 38
Importanța derivaților halogenați / 38
Reacții de nitrare / 40
Nitrarea fenolului / 40
Nitrarea acidului benzoic / 41
Importanța reacției de nitrare / 41
*Reacții de sulfonare / 42
Sulfonarea anilinei / 43
Importanța reacției de sulfonare / 43
Reacții de alchilare / 44
Alchilarea benzenului cu propenă / 45
Alchilarea aminelor / 47
Alchilări cu oxid de etenă / 48
Reacții de hidroliză / 50
Hidroliza compușilor halogenați / 51
Reacții de diazotare / 54
Reacții de polimerizare / 57
Copolimerizarea. Cauciucuri sintetice / 59
Reacții de condensare / 61
Condensarea compușilor carbonilici între ei / 62
Condensarea compușilor carbonilici cu substanțe aromatice / 64
Rășini fenolformaldehidice (lectură) / 65
Reacții de hidrogenare-reducere / 66
*Reacții de reducere / 67
Reducerea nitroderivaților / 67
Reducerea compușilor carbonilici / 68
Reacții de oxidare / 70
Oxidarea etanolului / 71
*Aplicații / 74
*Test de evaluare / 75

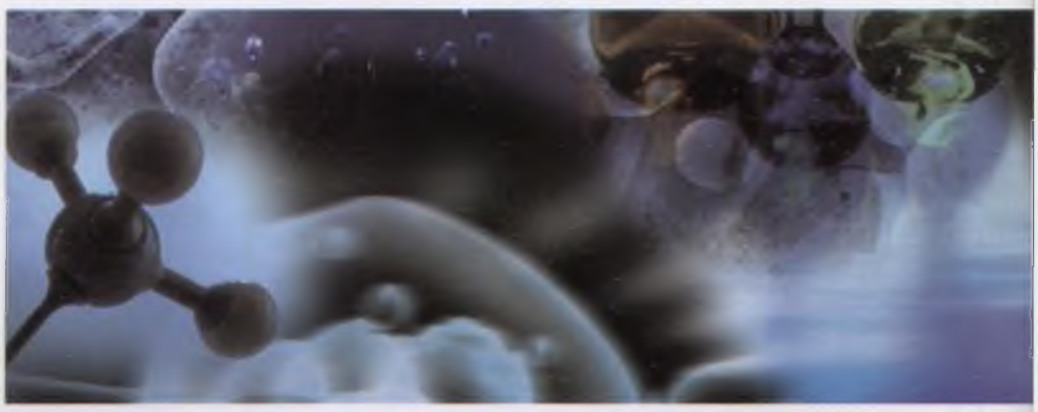
3. COMPUȘI CU IMPORTANȚĂ BIOLOGICĂ. NOȚIUNI DE BIOCHIMIE / 76
Generalități / 76
Izomeria optică / 77
Proprietățile enantiomerilor. Activitatea optică / 78
Aminoacizi / 81
Definiție. Tipuri de aminoacizi naturali / 81
Proprietățile fizice ale aminoacizilor / 82
Reacțiile aminoacizilor cu soluții de acizi și baze. Caracterul amfoter / 83
Reacții comune celor două grupe funcționale (– COOH, – NH_2). Reacții de condensare. Formarea peptidelor / 84
Proteine / 86
Generalități / 86
*Proteine: structura primară, secundară, terțiară / 86
Proprietățile proteinelor / 89
Reacția de hidroliză / 89
Reacția de denaturare / 89
Reacții de identificare / 90
Funcțiile proteinelor în corpul omenesc / 91
Clasificarea proteinelor / 91
Proteine globulare / 92
*Enzime / 92
*Hormoni / 93
*Proteide / 93
*Aplicații / 94
*Test de evaluare / 95
Zaharide / 96
Generalități / 96
Monozaharide / 97
Definiție. Nomenclatură. Clasificare / 97
Structura monozaharidelor / 98
Starea naturală a glucozei și fructozei / 99
Proprietăți chimice / 100
Dizaharide / 104
Zaharoza (zahărul obișnuit) / 104
Polizaharide / 106
Amidonul / 107
Glicogenul / 109
Celuloza / 109
*Aplicații / 113
*Test de evaluare / 114
Acizi nucleici / 115
Grăsimi / 117
Generalități. Proprietăți / 117
Hidroliza enzimatică a grăsimilor / 119
Reacții de adiție. Hidrogenarea grăsimilor / 120
Hidroxiacizi / 121
Acidul salicilic / 121
Aspirina (acidul acetilsalicilic) / 121
Reacții exoterme și endoterme care au loc în organismele vii / 123
Importanța reacțiilor de oxidare în organismele vii / 123
Răspunsuri / 127
Bibliografie / 127

Georgeta Tănăsescu Adalgiza Ciobanu

Chimie

C1

Manual pentru clasa a XI-a



Filiera teoretică, profil real, specializările matematică-informatică şi ştiinţe ale naturii.

Se aplică şi la clasa a XII-a - filiera tehnologică, ruta progresivă de calificare prin şcoala de arte şi meserii + anul de completare.

ISBN 978-973-135-354-8

9 789731 353548

CORINT